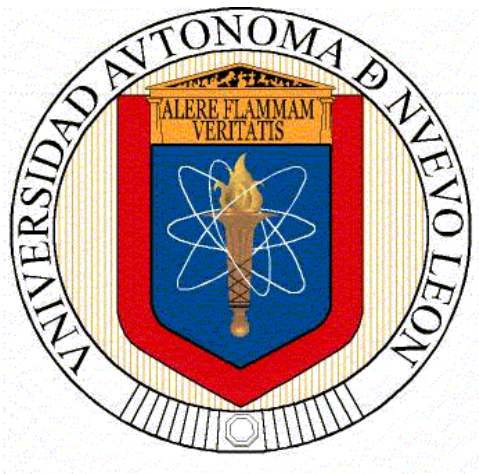


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE BaBiO_3 Y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ PARA SU EVALUACIÓN EN
PROCESOS FOTOINDUCIDOS EN LA DEGRADACIÓN DE
RODAMINA B Y CONVERSIÓN DEL AGUA**

POR

MA. DEL ROCIO HERNÁNDEZ ROMERO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

JULIO DE 2015

**SINTESIS DE BaBiO_3 Y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ PARA SU EVALUACIÓN EN
PROCESOS FOTOINDUCIDOS EN LA DEGRADACIÓN DE
RODAMINA B Y CONVERSION DEL AGUA**

Aprobación de la Tesis:

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
Directora de Tesis

DR. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ
Co-Director de Tesis

DR. AZAEL MARTINEZ DE LA CRUZ
Evaluador Externo

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. CESAR ANTONIO JUAREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL, UANL.
Presente.

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente me permito certificar que la tesis titulada "**Síntesis de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ para su evaluación en procesos fotoinducidos en la degradación de Rodamina B y conversión del agua**", presentada por la estudiante **Ma. Del Rocio Hernández Romero**, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, cumple satisfactoriamente con los requisitos establecidos para su revisión por parte del comité de evaluación.

Para lo cual, se propone como revisor interno al Dr. Daniel Sánchez Martínez, co-director de esta tesis y como revisor externo al Dr. Azael Martínez de la Cruz, Investigador titular de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En base a lo anterior le pido su apoyo para comenzar con los trámites correspondientes para continuar con el proceso formal para la titulación del estudiante.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

Atentamente

"Alere Flamman Veritatis"

Ciudad universitaria, 22 de mayo del 2015

Dra. Leticia M. Torres Guerra

Profesor-Investigador, Directora de la Tesis



*"Educación de clase mundial,
un compromiso social"*

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66451
Tel:1442 4400 Fax:1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis "**Síntesis de BaBiO₃ y Sr₂Bi₂O₅ para su evaluación en procesos fotoinducidos en la degradación de rodamina B y conversión del agua**", que presenta la **LQ Ma. Del Rocio Hernández Romero**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular, le retiro mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE
"**ALERE FLAMMAM VERITATIS**"
Cd. Universitaria, a 12 de Junio del 2015

Dr. Daniel Sánchez Martínez
Co-Asesor



"Educación de clase mundial,
un compromiso social"

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Oficio SDEP-235-2015

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **Ing. Ma. Del Rocio Hernández Romero**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
“**ALERE FLAMAM VERITATIS**”
Cd. Universitaria a 19 de junio del 2015

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ÁLVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO

C.c.p. Archivo.
Rtp.



“Educación de clase mundial,
un compromiso social”

FO-SDP-01

Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tel.: (01-81) 1442 4400 Ext.: 4447 y 4448
Conm.: (01-81) 8329 4000 Ext.: 7216 y 7234
<http://fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: MA DEL ROCÍO HERNÁNDEZ ROMERO

Tema de la tesis: SÍNTESIS DE $BaBiO_3$ Y $Sr_2Bi_2O_5$ PARA SU EVALUACIÓN EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B Y CONVERSIÓN DEL AGUA.

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales: (NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 18 de JUNIO de 2015

RESUMEN

Ma. Del Rocío Hernández Romero

Fecha de Graduación: Julio 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio: SÍNTESIS DE BaBiO₃ Y Sr₂Bi₂O₅ PARA SU
EVALUACIÓN EN PROCESOS
FOTOINDUCIDOS EN DEGRADACIÓN DE
RODAMINA B Y CONVERSION DEL AGUA**

Número de páginas: 140

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Ingeniería Ambiental.**

Propósito y Método del estudio: En este trabajo se estudió la influencia del método de síntesis en las propiedades fisicoquímicas, fotocatalíticas y fotoelectroquímicas del BaBiO₃ y el Sr₂Bi₂O₅. En primera instancia, se realizó la síntesis de los materiales por la técnica de estado sólido (pos-tratamiento con molienda mecánica) e hidrotermal. Para la síntesis en hidrotermal se exploraron 3 diferentes temperaturas: 130, 150, 170 °C. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fisisorción de Nitrógeno. Posteriormente se realizó la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos en la degradación de rodamina B. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor tipo Batch, utilizando una lámpara de Xenón de 6000 K. El estudio fotocatalítico finalizó con el cálculo de parámetros cinéticos tales como la constante de velocidad aparente (k) y tiempo de vida media (t_{1/2}). Los resultados mostraron que el BaBiO₃ sintetizado por reacción de estado sólido presentó la mayor eficiencia fotocatalítica.

Para incrementar la eficiencia fotocatalítica de los materiales sintetizados se adicionaron superficialmente partículas de NiO en porcentajes de 3, 5 y 10 % al bismutato de estroncio y bario, utilizando para ello el método de impregnación. Los materiales fueron caracterizados y probados en la degradación de rodamina B. Por otro lado, para conocer

el grado de eficiencia de los materiales se realizó el estudio fotoelectroquímico para determinar la posición de las bandas de conducción y valencia de cada uno de ellos. El grado de mineralización de la rodamina B se analizó mediante análisis de Carbón Orgánico Total (COT) y adicionalmente se realizaron pruebas de reproducibilidad para determinar la estabilidad de los materiales ante la exposición de ciclos sucesivos de irradiación.

Contribuciones y conclusiones: Se lograron obtener los Bismutatos de Estroncio y Bario mediante la reacción en estado sólido a 800 y 900 °C. Mientras que por el método de hidrotermal se obtuvieron los materiales a 130, 150 y 170°C, seguido de un tratamiento térmico a 700°C. Los resultados de electroquímica mostraron que el material de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ es apto para generar procesos de oxidación y reducción. La adición de NiO no proporcionó mejora en la eficiencia fotocatalítica, lo que se atribuyó a las aglomeraciones de partículas sobre la superficie de los materiales. Los materiales obtenidos por estado sólido presentaron la mayor actividad fotocatalítica en degradación de rodamina B, comparados con los obtenidos por el método de hidrotermal, por lo que el factor que domina la actividad fotocatalítica de estos materiales fue principalmente la cristalinidad. Además los materiales presentaron buena estabilidad ante ciclos sucesivos de irradiación y mostraron un buen grado de mineralización de la rodamina B.

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Directora de la Tesis

Dr. Daniel Sánchez Martínez
Co-director de la Tesis

Dedicatoria

En especial a mi familia

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud: A las personas que han contribuido en alguna forma a mi formación académica.

Gracias a Dios, por darme la fuerza impulsora durante este trayecto y todas las experiencias que he adquirido, por ser la fuente inspiradora en mi vida, por darme la oportunidad de emprender esta parte de mi vida y que se ha terminado de una manera provechosa.

A mis padres, que me han apoyado y han confiado en mí, por darme ánimos en los tiempos difíciles y por su apoyo durante mi desarrollo profesional.

Al Departamento de Ecomateriales y Energía, por permitirme el uso de sus instalaciones y los equipos de análisis para la realización de esta tesis.

A mis asesores, la Dra. Leticia M. Torres Guerra por su paciencia, su disposición, sus consejos y los ánimos que me dio durante el desarrollo del proyecto. Al Dr. Daniel Sánchez Martínez por su tiempo, paciencia y su disposición en las dudas de mi tesis.

A mis compañeros de laboratorio que me acompañaron durante la investigación, en especial, a Magaly Nava Núñez.

A la Lic. María de Jesús Fuentes Hernández y Elena, por su apoyo y su servicio en la biblioteca.

A los Doctores del Departamento de Ecomateriales y Energía por su apoyo y sus contribuciones.

Al CONACYT, por el apoyo de la beca otorgado para el desarrollo del mi proyecto de tesis.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo.....	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.1.1.- Problemas de la contaminación ambiental.....	1
1.1.2.- Procesos avanzados de oxidación	6
1.1.3.- Fotocatálisis.....	8
1.2.-Óxidos Semiconductores activos bajo irradiación de luz visible	12
1.2.1.- Semiconductores con base en bismuto	14
1.2.2.-Bismutato de bario	17
1.2.3 Bismutato de estroncio	19
1.2. Objetivos	23
1.3.1- Objetivo general	23
1.3.2.- Objetivos particulares.....	23
1.4.- Hipótesis	24
CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL DE BISMUTATOS	26
2.1.- Síntesis de Bismutatos	26
2.1.1.- Estado sólido	26
2.1.2.- Hidrotermal	28
2.2.- Caracterización de los materiales sintetizados	29
2.2.1.- Difracción de rayos-X	29
2.2.2.- Determinación del tamaño de cristalito	30
2.2.3.- Análisis por microscopía electrónica de barrido	30
2.2.4.- Cálculo del valor de energía de banda prohibida (Eg)	31

2.2.5 Determinación del área superficial por el método BET	32
2.3.-Pruebas fotocatalíticas en degradación de rodamina B	33
2.3.1.- Determinación del efecto de la concentración del fotocatalizador ...	34
2.3.2.-Determinación de la constante de velocidad (k') y tiempo de vida media (t ½)	36
2.3.3- Estudio de reproducibilidad de los materiales	37
2.4.-Pruebas para el seguimiento de degradación de rodamina B	37
2.4.1.-Estudio del cambio de los espectros de absorción de la rodamina B en solución acuosa	37
2.4.2- Determinación del grado de mineralización COT mediante técnica de carbono orgánico total	38
2.4.3.- Estudio del proceso fotocatalítico y de fotosensitización en la degradación de la rodamina B	39
2.5.- Impregnación de los materiales obtenidos con NiO como co-catalizador	40
2.6.-Estudios fotoelectroquímicos de los bismutatos para producción de hidrógeno.....	41
2.6.1.-Montaje electroquímico experimental	42
2.6.2.- Técnicas electroquímicas empleadas	44
2.6.3.- Preparación de los bismutatos en forma de película	44
2.6.4.- Voltamperometría lineal	45
2.6.5 Cronoamperometría	47
2.6.6.- Espectroscopía de impedancia electroquímica	48
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1.- Caracterización fisicoquímica de los bismutatos de Bario	52
3.1.1.-Difracción de rayos-X	53

3.1.2.-Determinación del tamaño de cristalito	56
3.1.3 – Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido	57
3.1.4.- Cálculo de energía de banda prohibida (E_g)	61
3.1.5.- Determinación de propiedades superficiales por método BET	62
3.2.- Pruebas fotocatalíticas con $BaBiO_3$	64
3.2.1.- Efecto de la cantidad de partículas de $BaBiO_3$ en el proceso fotocatalítico	64
3.2.2 Fotodegradación de rhB en solución acuosa con $BaBiO_3$ obtenidas por estado sólido y molienda mecánica	65
3.2.4- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media	69
3.2.5- Evaluación del grado de estabilidad	71
3.3.-Caracterización fisicoquímica de los bismutatos de Estroncio	72
3.3.1.- Difracción de rayos-X	73
3.3.2.-Determinación del tamaño de cristalito	76
3.3.3- Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido	78
3.3.4.- Cálculo de energía de banda prohibida (E_g)	81
3.3.5.-Determinación de propiedades superficiales por método BET	83
3.4.- Pruebas fotocatalíticas con $Sr_2Bi_2O_5$	84
3.4.1.-Efecto de la cantidad de $Sr_2Bi_2O_5$ en el proceso fotocatalítico	84
3.4.2.-Fotodegradación de rhB en solución acuosa con $Sr_2Bi_2O_5$ obtenido por estado sólido y molienda mecánica	86
3.4.3.-Fotodegradación de rhB en solución acuosa con $Sr_2Bi_2O_5$ obtenido por método de hidrotermal.	87
3.4.4.- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media	89
3.4.5.- Evaluación del grado de estabilidad	91

3.5.- Procesos para el seguimiento de degradación fotocatalítica de rodamina B.	92
3.5.1 Curso de degradación fotocatalítica de rodamina B bajo irradiación de una lampra de xenón.	93
3.5.2.-Pruebas de mineralización mediante COT de BaBiO ₃ y Sr ₂ Bi ₂ O ₅	98
3.5.3.- Posibles mecanismos de reacción de fotodegradación de la rodamina B con Sr ₂ Bi ₂ O ₅ y BaBiO ₃	100
3.6.-Caracterización de BaBiO ₃ y Sr ₂ Bi ₂ O ₅ impregnado con NiO	106
3.6.1.-Análisis estructural por Difracción de rayos-X	106
3.6.2 – Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido	108
3.6.3.- Determinación de energía de banda prohibida (E_g)	112
3.6.4.- Propiedades superficiales muestras obtenidos por impregnación.	114
3.7.-Fotodegradacion de rhB en solución acuosa con BaBiO ₃ -NiO y Sr ₂ Bi ₂ O ₅ obtenidos por impregnación con NiO	116
3.8.- Producción fotoelectroquímica de hidrógeno	119
3.8.1.- Mediciones de voltamperometría lineal	119
3.8.2.-Mediciones de cronoamperometría	122
3.8.3.-Mediciones de espectroscopía de impedancia	124
3.8.4.-Análisis de Mott-Schottky	128
3.9.- Construcción de las estructuras de bandas del Sr₂Bi₂O₅ y BaBiO₃	130
Conclusiones	133
Revision bibliográfica	136
Quando se hace incidir la luz sobre la muestra la respuesta', la proudccion de los pares hueco lectrón que se generanam a partir de la exitacion , como resuktado e la exitacion presenta un comportamiento cinetico lento a partir de 1 ma/ cm ² ,	

donde comienza un incremento de 1 mA en 300 s. **Error! Marcador no definido.**

Este comportamiento a la migración de los pares hueco-electron formados de la interfaz semiconductor-electrolito ya que instantáneamente se forman al momento de la excitación, ocurriendo una saturación en la interfaz que requiere una disipación lenta. **Error! Marcador no definido.**

El aumento en la intensidad de la corriente se deba a la mejora en la transferencia de carga por el uso de los abios 3 **Error! Marcador no definido.**

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Tamaño de cristal de BaBiO ₃ preparado por los diferentes métodos de síntesis.	57
Tabla 2.- Valores de energía de banda prohibida del BaBiO ₃ preparado por los diferentes métodos de síntesis.	62
Tabla 3.- Resultados del área superficial de los BaBiO ₃ obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.	63
Tabla 4.- Constante de velocidad y tiempo de vida media del BaBiO ₃ preparado por diferentes métodos de síntesis durante la degradación de rhB	70
Tabla 5.- Tamaño de cristal de las muestras de Sr ₂ Bi ₂ O ₅ preparado por los diferentes métodos de síntesis.	78
Tabla 6.- Valores de energía de banda prohibida de Sr ₂ Bi ₂ O ₅ preparado por los diferentes métodos de síntesis.	83
Tabla 7.- Resultados del área superficial de los Sr ₂ Bi ₂ O ₅ obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.	84
Tabla 8.- Parámetros cinéticos de la degradación de rhB usando Sr ₂ Bi ₂ O ₅ preparado por diferentes métodos de síntesis	89
Tabla 9.- Valores de energía de banda prohibida de muestras de BaBiO ₃ -NiO y Sr ₂ Bi ₂ O ₅ -NiO.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura molecular del Orange II.	4
Figura 2.- Estructura molecular del índigo.....	4
Figura 3.- Estructura molecular de la eritrosina	5
Figura 4.- Estructura molecular de Rodamina B.	6
Figura 5.- Proceso de fotocátalisis generado por la irradiación de luz sobre el fotocatalizador [17].	10
Figura 6.- Producción de hidrógeno a partir del agua utilizando un fotocatalizador [18].	12
Figura 7.- Esquema de reacción de los semiconductores fotocatalíticos en la producción de hidrógeno.....	12
Figura 8.- Diagrama de la estructura electrónica de Bi^{+2} / Bi^{+5} de un semiconductor modificado [31].	16
Figura 9.- Estructura cristalina del BaBiO_3 : a) red cubica y b): estructura cristalina [30].	17
Figura 10.- Estructura cristalina de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ [35].....	20
Figura 11.- Diagrama esquemático del reactor Bach usado en el estudio de las pruebas fotocatalíticas.....	34
Figura 12.- Esquema del montaje de los dispositivos utilizados en la realización de los experimentos electroanalíticos.	44
Figura 13.- Simulador solar para los experimentos de cronoamperometría.	48
Figura 14. Circuito de una interface electrificada al paso de una señal senoidal de alta frecuencia.....	49
Figura 15.- Diagrama de Nyquist de un sistema controlado por activación.	51
Figura 16.- Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de BaBiO_3 preparadas por método de estado sólido: a) 800°C, b) 900°C y c) Molienda mecánica a 800 °C.	54

Figura 17.- Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de BaBiO ₃ preparadas por método de hidrotermal: a) 130 °C, b) 150 °C, c) 170 °C con tratamiento térmico a 700 °C y c) muestra calcinada a 800 °C.	56
Figura 18.- Imágenes de MEB de las muestras de BaBiO ₃ preparadas los métodos de Estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C y c) molienda mecánica a 800 °C.	58
Figura 19.- Imágenes de MEB de las muestras de BaBiO ₃ preparadas el método de hidrotermal: a) 130 °C, b) 150 °C y c) 170 °C y d) muestra calcinada a 800 °C.	60
Figura 20.- Espectros de absorción de UV/Vis de los BaBiO ₃ sintetizados por los métodos de estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C, c) molienda mecánica a 800 °C e hidrotermal: d) 130°C, e) 150°C y f) 170°C calcinadas a 700 °C y g) muestra 170 °C calcinada a 800 °C.....	61
Figura 21.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con BaBiO ₃ : a) Fotólisis, b) 50 mg /200 ml, c) 100 mg /200 ml y d) 200 mg/200 ml.	64
Figura 22.- Degradación de rodamina B (5 ppm) utilizando BaBiO ₃ sintetizado por estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C y d) molienda mecánica a 800 °C.....	67
Figura 23.- Degradación de rodamina B (5 ppm) usando BaBiO ₃ preparado mediante el método de hidrotermal: a) 130 °C, b) 150 °C y c) 170°C calcinadas a 700 °C y d) muestra calcinada a 800 °C.	69
Figura 24.- Pruebas de estabilidad durante 3 ciclos de uso de BaBiO ₃ sintetizado por estado sólido a 800 °C en la degradación fotocatalítica de rhB bajo irradiación de luz UV y visible.	72
Figura 25.- Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de Sr ₂ Bi ₂ O ₅ preparadas por método de estado sólido: a) 800 °C b) 900 °C y c) molienda mecánica a 800 °C.....	74
Figura 26.- Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de Sr ₂ Bi ₂ O ₅ preparadas por método de hidrotermal a) 700 °C y b) 800 °C.	76
Figura 27.- Imágenes de MEB de las muestras de Sr ₂ Bi ₂ O ₅ preparadas los métodos de estado sólido: a) 800 °C y b) 900 °C y c) molienda mecánica a 800 °C.	79

Figura 28.- Imágenes de MEB de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ preparadas los métodos de hidrotermal a) 700 °C y b) 800 °C.	81
Figura 29.- Espectro de absorción de UV/Vis de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ preparadas por método de estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C, c) molienda mecánica a 800 °C, e hidrotermal d) 700 °C y e) 800 °C.	82
Figura 30.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$: a) Fotólisis, b) 50 mg /200 mL, c) 100 mg /200 mL y d) 200 mg/200 mL.	85
Figura 31.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por estado sólido a) 800, b) 900 °C y c) molienda mecánica.	87
Figura 32.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por hidrotermal a) Fotólisis b) 700 °C, y c) 800 °C.	89
Figura 33.- Pruebas de estabilidad durante 3 ciclos de uso de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por estado sólido a 800 °C en la degradación fotocatalítica de rhB bajo irradiación de luz UV y visible.	92
Figura 34.- Estructura molecular de rhB y de algunos subproductos intermediarios del proceso de fotodegradación.	95
Figura 35.- Cambios del espectro de absorción de la solución de rhB (5 ppm) durante su degradación con partículas de BaBiO_3 como fotocatalizador obtenido por método de estado sólido	96
Figura 36.- Cambios del espectro de absorción de una solución 5 mg/L de rhB durante la degradación con partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ como fotocatalizador.	97
Figura 37.- Mineralización de la rhB en disolución acuosa bajo irradiación de luz UV y visible en presencia de partículas de a) BaBiO_3 y b) $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ como fotocatalizadores.	99
Figura 38.- Evolución de la concentración de rodamina B (5 ppm) durante la degradación fotocatalítica con BaBiO_3 sintetizado por estado sólido bajo irradiación de lámpara de Xenón y UV-365.	104
Figura 39.- Evolución de la concentración de rodamina B (5 ppm) durante la degradación fotocatalítica con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por estado sólido bajo irradiación de lámpara de xenón y UV-365.	105

Figura 40.- Patrones de difracción de rayos-X de muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ sintetizadas por método de impregnación a: a) 3%, b) 5% y c) 10%.	107
Figura 41.- Patrones de difracción de rayos-X de muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ sintetizadas por método de impregnación a: a) 3%, b) 5% y c) 10%.	108
Figura 42.- Micrografías de MEB y EDS de las muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ obtenidas por impregnación con NiO con porcentajes de: a) 3%, b) 5 % y c) 10 %.	110
Figura 43.- Micrografías de MEB y EDS de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ obtenidas por método de impregnación con porcentajes de: a) 3%, c) 5 %, y e) 10 %.	111
Figura 44.- Espectro de absorción de UV/Vis de las muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ preparadas por método de impregnación: a) 3%, b) 5 % y c) 10 %.	113
Figura 45.- Espectro de absorción de UV/Vis de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ preparadas por método de impregnación: a) 3%, b) 5 % y c) 10 %.	113
Figura 46.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$: a) 3%, b) 5% y c) 10 %	117
Figura 47.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$: a) 3% NiO, b) 5% NiO y c) 10 % NiO.	119
Figura 48.- Curvas de voltamperometria lineal con velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} bajo irradiación de luz visible: a) sin luz, b) con luz, c) encendido y pagado con BaBiO_3 , d) encendido y apagado con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	120
Figura 49.- Curvas de cronoamperometría de los electrodos de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 obtenido después de 100 s	123
Figura 50.- Diagrama de Nyquist de las impedancias obtenidas del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 con potenciales de -1.0 a -1.0 V	127
Figura 51.- Curvas de M-S obtenidas con el electrodo de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, BaBiO_3 en una solución de Na_2SO_4 al 0.5 M obtenidos a diferentes potenciales.	129
Figura 52.- Diagrama de bandas de energías del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 para sistemas de división del agua vía fotocátalisis	129
Figura 53.- Diagrama de bandas de energías del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 para sistemas de división del agua vía fotocátalisis.	131

Figura 54.-Diagrama de bandas de energías del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 para sistemas de división del agua vía fotocátalisis 131

LISTA DE ABREVIATURAS

ABO_3	Fórmula de la Perovskita
Ag/AgCl	Electrodo de Plata cloruro de plata
AESA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria
BaBiO_3	Bismutato de Bario
BaCO_3	Carbonato de Bario
Bi_2O_3	Óxido de Bismuto
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Bismuto pentahidratado
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de Bario
$\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$	Bismutato de Bario con óxido de Níquel
BaS800	Bismutato de Bario sintetizado por estado sólido y calcinado a 800 °C
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
COT	Carbono orgánico total
Cdl	Capacitancia de un circuito eléctrico
CA	Cronoamperometría
CO_2	Dióxido de carbono
Drx	Difracción de rayos-X en polvos
ES-800	Muestra sintetizada por estado sólido calcinada a 800 °C
ES-900	Muestra sintetizada por estado sólido calcinada a 900°C
eV	Electronvoltio

Eg	Energía de banda prohibida
EOCP	Potencial a circuito abierto
ERD	Espectroscopia de reflectancia difusa
Fe ⁺ /H ₂ O ₂	Proceso Fenton
g	Gramo
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HNO ₃	Ácido nítrico
HPO ₃	Ácido fosfórico
HT170-800	Muestra sintetizada por hidrotermal a 170 °C y calcinada a 800 °C
h	Horas
HT-700	Muestra sintetizada por hidrotermal calcinada a 700 °C
HT-800	Muestra sintetizada por hidrotermal calcinada a 800 °C
MM-ES800	Muestra de estado sólido con pos-tratamiento por molienda mecánica
min	Minuto
mL	Mililitro
MEB	Microscopia electrónica de Barrido
NiO	Oxido de Níquel
NHE	Electrodo normal de Hidrógeno
nm	Nanómetro
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio anhidro
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
OH°	Radical Hidroxilo
O ₃ /H ₂ O ₂	Ozonización con peróxido de hidrógeno
PAOS	Procesos avanzados de oxidación

Pt	Platino
ppm	Partes por millón
pH	Potencial de Hidrógeno
rhB	Rodamina B
Rtc	Resistencia a la transferencia de carga
SrH800	Bismutato de Estroncio sintetizado por hidrotermal calcinada a 800 °C
SrS900	Bismutato de Estroncio sintetizado por estado sólido calcinada a 900 °C
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Bismutato de estroncio
TiO ₂	Dióxido de Titanio
UVV	Ultravioleta de vacío
UV/O ₃	Ultravioleta con ozono
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
UV-Vis	Ultravioleta visible

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

1.1.1- Problemas de la contaminación ambiental

La contaminación ambiental es uno de los problemas más importantes que existen en la actualidad, que afecta a diversos países y a diferentes medios. Surge cuando se produce un desequilibrio, como consecuencia de emisiones de cualquier sustancia al medioambiente, en cantidad tal, que cause efectos adversos en el hombre, en los animales, los vegetales o los materiales expuestos en dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza. La contaminación puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza o debido a los diferentes procesos productivos del hombre, que conforman las actividades de la vida diaria, por lo cual afecta a la calidad del agua, del aire y del suelo, manifestando inestabilidad y desorden de un ecosistema.

Con respecto a la calidad del agua, recurso vital para los seres vivos, se puede señalar lo siguiente: Los problemas de la contaminación se han incrementado en los últimos años, debido al creciente desarrollo industrial y al crecimiento demográfico poblacional.

Existen varias fuentes de contaminación provenientes de la actividad humana, clasificadas como fuentes puntuales ó difusas, que añaden agentes contaminantes al agua. Las fuentes puntuales descargan agentes contaminantes en localizaciones específicas a través de tuberías o alcantarillas y van a parar a las aguas superficiales, mientras que las fuentes difusas no se localizan en un sólo sitio de descarga [1]. Por otra parte, los cuerpos de agua superficial y agua subterránea están siendo contaminados por las descargas, sin tratamiento previo, de aguas municipales e industriales que, además de perjudicar a los ecosistemas naturales y a su biodiversidad, disminuyen e impiden el uso de este vital recurso para el consumo humano [2].

Los sectores industrial y agrícola son los principales generadores de contaminantes. Dentro del sector industrial se encuentra la industria textil, en la que los desechos se vierten en el agua sin ningún tratamiento, contaminando los cuerpos acuíferos de agua disponible. Se estima que, en el nivel mundial, entre el 85 y el 95% del agua residual se descarga directamente a los ríos, lagos y océanos sin recibir tratamiento previo [3]. La industria de teñido de textiles consume grandes cantidades de agua en las diferentes etapas del proceso, ocasionando que alrededor del 15% del colorante utilizado durante el proceso de coloración sea perdido y liberado en los efluentes [4]. La naturaleza no biodegradable de los colorantes y su efecto recalcitrante hacia diferentes agentes oxidantes complican la selección de un método adecuado para su eliminación.

Por otra parte, las descargas directas de agua residual proveniente de la industria textil dirigida los cuerpos de agua genera contaminación de ríos, lagos, y además de afectar a la flora y la fauna, también provocan serios problemas al proceso de tratamiento biológico [5]. Los materiales utilizados en los diferentes procesos de producción de la industria textil generalmente provocan que el agua residual adquiera un alto contenido en la demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos, profundidad de color y una mezcla compleja de productos químicos [6]. Sin embargo, a pesar de los problemas ocasionados por los efluentes de la industria textil, el principal desafío de las tecnologías de tratamiento de esta agua residual es la eliminación del alto contenido del colorante.

Dentro de los colorantes utilizados en la industria textil se encuentran los colorantes tipo azo, que son colorantes artificiales del tipo Xenobiótico que aportan una gama de matices completa y una alta intensidad de color [7]. Estos colorantes se caracterizan por tener un grupo funcional azo, que consiste en un doble enlace nitrogenado $-N=N-$ unido a átomos de carbono con hibridación sp^2 . Este grupo cromóforo le confiere el color a la molécula. Debido a su estructura que los hace muy resistentes para su degradación, estos compuestos conservan su color y estructura bajo exposición a la luz solar. Dentro de la gama de compuestos que presentan este tipo de enlace, uno de los más característicos es el Orange II, que se muestra en la Figura 1

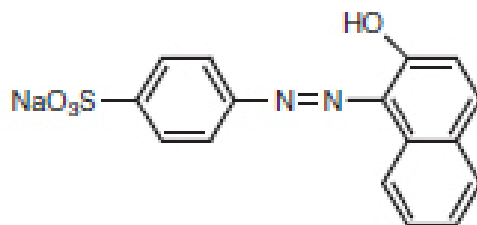


Figura 1.- Estructura molecular del Orange II.

Además de la familia del colorante tipo azo, existen algunas otras que también provocan graves problemas de contaminación en el agua; entre éstas se encuentran los colorantes indigoides, que se refieren a los colorantes que constituyen al índigo carmín y sus derivados. El más importante de ellos es el índigo que posee un color azul y se aplica como colorante de tina C1 Vat Blue 1. Estos colorantes comúnmente se utilizan en el teñido de fibras sintéticas y naturales, y existen como isómeros trans en solución y en estado sólido [8], son insolubles en agua y tienen estructura molecular de derivados antroquinónicos (Figura 2). Se les conoce como colorantes de tina porque deben ser sometidos a un proceso de reducción para ser aplicados sobre el textil. Por otro lado, éstos tienen propiedades de decoloración sin cambiar el tono, son económicos y muy sensibles al medio en que se encuentran.

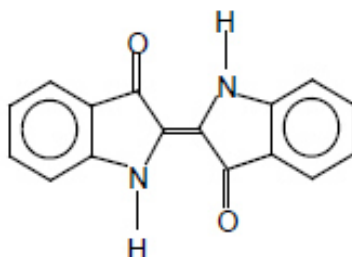


Figura 2.-Estructura molecular del índigo.

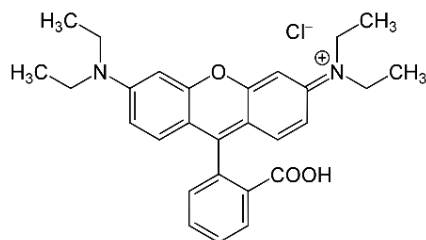


Figura 4.-Estructura molecular de rodamina B.

Entre los métodos de tratamiento de los efluentes de la industria textil se encuentran los métodos físico-químicos, que han sido utilizados para dar tratamiento al agua residual contaminada por colorantes. Además de las tecnologías existentes; el tratamiento biológico, la adsorción y la oxidación han resultado ser las tecnologías más importantes para este tipo de tratamiento de agua residual de la industria textil [11]; sin embargo, la naturaleza recalcitrante de los colorantes, junto con su toxicidad para los microorganismos hacen que el tratamiento resulte ineficiente, haciendo que el problema persista. Actualmente existe un grupo de tecnologías que son capaces de llevar a cabo la destrucción de contaminantes, basándose en el uso de radicales hidroxilo, que son altamente oxidantes. Estas tecnologías llamadas (PAOs) resultan ser muy prometedoras para el tratamiento de agua residual proveniente de efluentes de la industria textil.

1.1.2.- Procesos avanzados de oxidación

Para atender a los problemas de la contaminación del agua se han desarrollado diversas técnicas de tratamiento, entre las cuales existe una gran cantidad de métodos y tratamientos convencionales para la limpieza y la

purificación del agua de efluentes residuales provocados por las actividades de la sociedad. Pero éstos resultan inadecuados para la eliminación definitiva de los contaminantes orgánicos y para alcanzar el grado de pureza requerido por la legislación ambiental o también para el uso que se pretenda dar al efluente tratado [12]. Por todo ello, la ciencia se ha dado a la tarea de buscar nuevas tecnologías para resolver este tipo de problemas de contaminación del agua; entre estas tecnologías se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAO's).

Los PAO's son procesos que se realizan a temperatura ambiente y que utilizan energía para generar intermediarios muy reactivos con un potencial oxidante o reductor; los cuales atacan y destruyen a los compuestos orgánicos estables. La mayoría de estos procesos involucra la generación de radicales libres hidroxilo (OH^\bullet), los cuales, en disolución acuosa, son muy efectivos como agentes oxidantes. Los radicales OH^\bullet son especies muy reactivas que atacan a la mayor parte de los compuestos orgánicos con una alta eficiencia [13].

Los PAO's se clasifican en dos grandes grupos, que son: procesos no-fotoquímicos y fotoquímicos. Dentro de la categoría de los procesos no-fotoquímicos, las especies reactivas (radical hidroxilo OH^\bullet) se generan mediante la transformación de especies químicas o mediante la utilización de diferentes formas de energía. En la clasificación de los procesos no-fotoquímicos se encuentran: la ozonización en medio alcalino, la ozonización con peróxido de

hidrógeno (O_3/H_2O_2), los procesos Fenton (Fe^{+}/H_2O_2), oxidación electroquímica y tratamiento con haces de electrones.

Los procesos fotoquímicos: se refieren a los métodos que utilizan la luz para generar el radical hidroxilo. Algunos de estos procesos son: fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV), ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2), ultravioleta con ozono (UV/ O_3), procesos foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea.

Dentro de esta clasificación, los procesos fotoquímicos han llamado más la atención a la comunidad científica; en particular, la fotocátalisis heterogénea, ya que esta técnica ha mostrado alta eficiencia en la remediación del medio ambiente, llevando a cabo la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, así como también la eliminación de bacterias presentes en el agua [14].

1.1.3.- Fotocatálisis.

La fotocátalisis es un proceso de oxidación avanzada, usada para el tratamiento de diferentes tipos de contaminantes, con especial enfoque en la remoción de contaminantes orgánicos empleando energía solar, en el cual incluye la descomposición oxidativa de compuestos orgánicos volátiles (VOC), la purificación de agua residual, del aire y la producción de hidrógeno [15].

La fotocatalisis es una tecnología que complementa los métodos convencionales para la descontaminación del medio ambiente y entre sus ventajas se puede mencionar que la reacción fotocatalítica se desarrolla a temperatura ambiente y puede lograr la completa oxidación de compuestos orgánicos, hasta obtener CO_2 y H_2O o transformarlos en especies menos nocivas para el medio ambiente.

El concepto de fotocatalisis se muestra en la figura 5. La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un catalizador, que usualmente es un semiconductor de banda ancha, donde los fotones absorbidos deben ser portadores de una energía igual o mayor que la de la banda de energía prohibida (E_g) del fotocatalizador, para poder generar el par hueco–electrón en la banda de valencia; transfiriéndose el electrón a la banda de conducción [16]. El hueco fotogenerado puede reaccionar con el agua y generar el radical hidroxilo (OH^\bullet), mientras que el electrón puede reducir el oxígeno molecular para formar el ion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y, posteriormente dar paso a la formación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), lo cual conduce a la aparición de especies altamente reactivas que son responsables de la eliminación de los componentes orgánicos peligrosos del agua y el aire que son difíciles de descomponer por tratamientos convencionales [17].

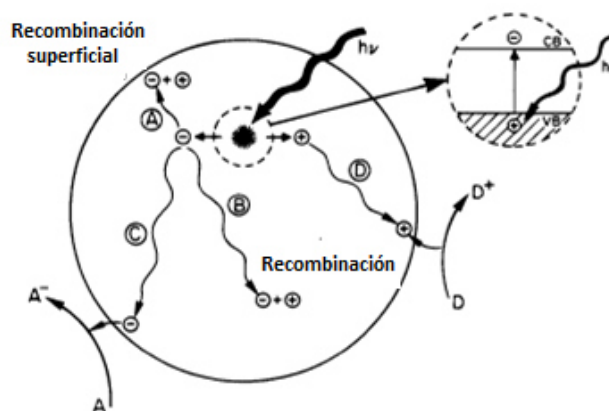


Figura 5.-Proceso de fotocatalisis generado por la irradiación de luz sobre el fotocatalizador [17].

Por lo tanto, para llevar a cabo un proceso fotocatalítico es imprescindible la presencia de un semiconductor llamado fotocatalizador, en el que las partículas se encuentran en una solución con el colorante, mientras que mediante la irradiación de luz solar o artificial se lleva a cabo la generación de radicales hidroxilo y, consecuentemente, provoca las reacciones de oxidación-reducción logrando de esta manera la degradación de contaminantes orgánicos. Asimismo, el fotocatalizador puede ser reutilizado y la energía para la foto-excitación del fotocatalizador se puede obtener a partir de la radiación del sol, que es un energético gratuito e inagotable [13].

Otra de las aplicaciones que ha tenido la fotocatalisis es la producción de hidrógeno a partir de la separación del agua, que se lleva a cabo utilizando un semiconductor que utiliza la energía solar como fuente de irradiación (véase figura 6) [18]. Es por ello que mediante el proceso fotocatalítico los electrones y los huecos fotogenerados son capaces de llevar cabo las reacciones redox,

donde las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar H_2 y, a su vez, son oxidadas por los huecos para formar O_2 , realizándose así la separación total del agua.

Algunos aspectos importantes de los materiales fotocatalizadores son el ancho de banda prohibida y los niveles de la banda de valencia y de conducción; ya que para poder llevar a cabo este proceso se requieren materiales que puedan cumplir ciertas características. Entre las características que requieren los fotocatalizadores para llevar a cabo de forma eficiente la separación del agua se encuentran: que el nivel inferior de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial redox de H^+ / H_2 (0 V vs. NHE), mientras que el nivel superior de la banda de valencia deber ser más positivo que el potencial redox de O_2 / H_2O (1.23 V) (véase figura 7) [19]. Dentro de la gama de materiales que han sido investigados para la producción de hidrógeno a partir de la separación eficiente del agua se encuentran los óxidos metálicos y los oxinitruros tales como $BiVO_4$ [20], ZnO [21] y Ta_3N_5 [22]. Sin embargo, resulta adecuado llevar a cabo el estudio del posicionamiento de las bandas de reducción y oxidación, para predecir más eficientemente la capacidad de la reacción redox de los semiconductores candidatos en el proceso de evolución de hidrógeno. Para ello, las técnicas electroquímicas son muy útiles en la determinación de los potenciales de oxidación y reducción de los materiales.

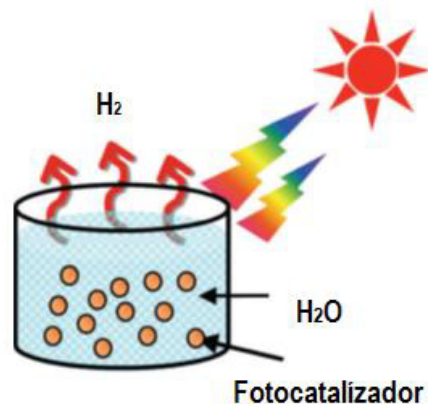


Figura 6.-Producción de hidrógeno a partir del agua utilizando un fotocatalizador [18].

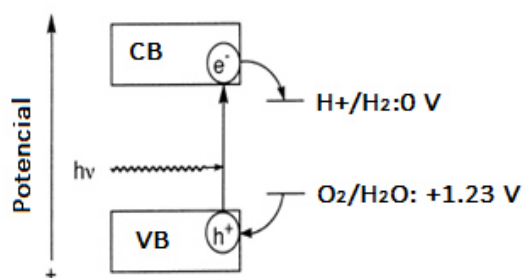


Figura 7.-Esquema de reacción de los semiconductores fotocatalíticos en la producción de hidrógeno.

1.2.-Óxidos semiconductores activos, bajo irradiación de luz visible

En los últimos años muchos semiconductores como ZnO, CdS, WO₃, ZrO₂, SnO₂ han sido utilizados como fotocatalizadores para el proceso de remediación del medio ambiente; sin embargo, algunos de estos semiconductores resultaron ser foto-corrosivos y a su vez presentaron una energía de banda prohibida alta, lo cual provocó que su aplicación como fotocatalizadores que sea limitada [23].

Entre los materiales semiconductores que más se ha estudiado en el área de la fotocatalisis se encuentra el TiO_2 , que ha tenido múltiples características importantes, entre las que se pueden mencionar: que presentan una alta actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos que son económicos y presentan alta estabilidad. Sin embargo, a pesar de las características que tiene este material semiconductor, su energía de banda prohibida le permite ser activado solamente en irradiación de luz UV. Esta propiedad hace que su aprovechamiento de la luz solar sea ineficiente, ya que sólo el 4 % del espectro de la irradiación de la luz solar corresponde a la luz UV [12].

Es por ello, que en la actualidad las investigaciones se están enfocando al desarrollo de materiales que puedan ser activos por irradiación de luz visible para aprovechar en mayor porcentaje la radiación solar, que es una fuente de energía inagotable.

En particular, en años recientes se han desarrollado nuevos materiales que exhiben una energía de banda prohibida (E_g) < 3.0 eV, buscando con ello el mejor aprovechamiento de la región de luz visible del espectro de radiación solar. De los materiales que han sido estudiados con este objetivo se encuentran los óxidos que contienen bismuto en su estructura. Tal es el caso del Bi_2WO_6 [24], BiVO_4 [25], Bi_2O_3 [26], NaBiO_3 [27], $\text{ZnBi}_{12}\text{O}_{20}$ [28] y CaBi_2O_4 [29]. En la mayoría de estos óxidos han sido aplicados como fotocatalizadores en la remoción de contaminantes orgánicos en un medio acuoso. Estos materiales han mostrado

actividad fotocatalítica en degradación de colorantes orgánicos, como el azul de metileno, el naranja de metilo, el índigo carmín y la rodamina B, entre otros [13]. Además de algunos hidrocarburos como el acetaldehído gaseoso.

Otro de los enfoques prometedores para desarrollar nuevos fotocatalizadores es la adición de partículas metálicas u óxidos metálicos como co-catalizadores, ya que su utilización disminuye la velocidad de recombinación del par hueco electrón y favorece el traslado de los electrones [15]. Entre los co-catalizadores que han sido utilizados están: NiO [20], Pt [21] y Au [22], los que han mostrado una mejor eficiencia fotocatalítica al ser adicionados superficialmente con los semiconductores.

1.2.1.- Semiconductores con base en bismuto.

Particularmente, el bismuto es un metal pesado con las propiedades de diamagnetismo más altas entre todos los metales. Además, posee una alta resistencia eléctrica y baja conductividad térmica [30]. Sin embargo, a pesar de las limitaciones que posee este metal, ha atraído el interés científico debido a que cuando se encuentra en combinación formando compuestos con bismuto proporciona diversas estructuras cristalinas y mejores propiedades electrónicas.

Por otro lado, los orbitales metálicos que forman la banda de conducción en un semiconductor, son los que determinan la energía de banda prohibida (E_g) del mismo, así como también el potencial de la banda de valencia. Tal es el caso

de los bismutatos de Bario y Estroncio, que tienen un “band gap” dentro del intervalo de 2.0-3.1 eV. Esta característica que presentan estos óxidos semiconductores los hace susceptibles para aplicaciones fotocatalíticas, ya que pueden absorber un amplio intervalo de la luz visible del espectro solar.

Debido a la limitante de que algunos materiales tienen una energía de banda prohibida grande, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevos fotocatalizadores con una respuesta a la luz visible, que ha sido el enfoque de recientes investigaciones y también es uno de los principales objetivos para el desarrollo de fotocatalizadores con base en bismuto.

En la búsqueda de nuevos materiales que posean energía de banda prohibida pequeña y que, además, pudiese controlarse el posicionamiento de sus bandas de energía, surge la idea de sustituir el catión metálico en el semiconductor, que favorece el control de la energía de la banda prohibida. Por lo tanto, al explorar con cationes metálicos con orbital S^2 mejora el desarrollo de fotocatalizadores con actividad ante la luz visible y que, además, genera ventajas sobre otros semiconductores [31]. La figura 8 muestra la estructura electrónica de un semiconductor modificado por cationes con diferentes valencias.

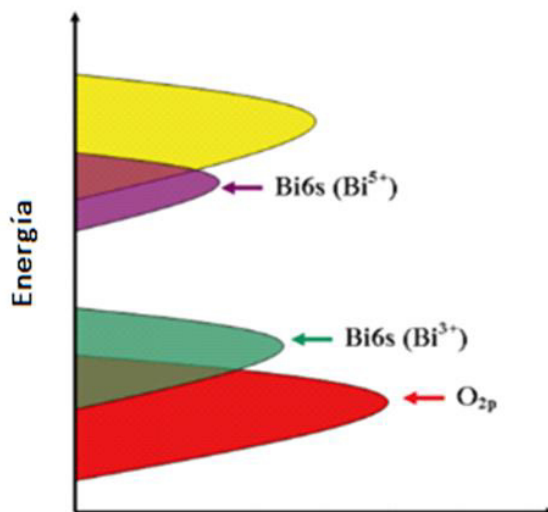


Figura 8.-Diagrama de la estructura electrónica de $\text{Bi}^{+2} / \text{Bi}^{+5}$ de un semiconductor modificado [31].

Entre los materiales que han sido investigados por tener un orbital híbrido de Bi_{6s} y O_{2p} , están los semiconductores que tienen Bi (III); tal es el caso del BiVO_4 [25], Bi_2WO_6 [24], CaBi_2O_4 [29] y NaBiO_3 [27]. Los electrones en el Bi (III) están en amplio movimiento para moverse a la banda de valencia del semiconductor que forman. Los semiconductores mencionados anteriormente han sido aplicados en procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes orgánicos.

Dentro de los materiales con base en bismuto, el bismutato de bario y el de estroncio, que pertenecen al grupo de los alcalinotérreos han llamado la atención en fechas recientes, debido a que han mostrado buena actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso; incluso han sido comparados con el BiVO_4 , que se encuentra entre los materiales que han sido cuidadosamente estudiados por la comunidad científica, por las

buenas propiedades fotocatalíticas que ha mostrado en la remoción de contaminantes orgánicos en el medio acuoso, la purificación del aire y la producción de hidrógeno [32]. Sin embargo, estos materiales han sido poco explorados, y representa una área de oportunidad buscar sintetizarlos por diversos métodos de síntesis, para evaluar sus propiedades fisicoquímicas y mejorar sus propiedades fotocatalíticas.

1.2.2.-Bismutato de bario

El bismutato de bario es un semiconductor con estructura tipo perovskita, con fórmula ABO_3 , donde A es un catión alcalinotérreo y B es un metal de transición. El óxido semiconductor tiene una estructura cúbica con distribución en cada esquina de un octaedro de BO_6 (ver figura 9), con un radio de los iones Bi de 1.03 y de 0.76 Å para iones Bi^{3+} (con número de coordinación de 6) [30].

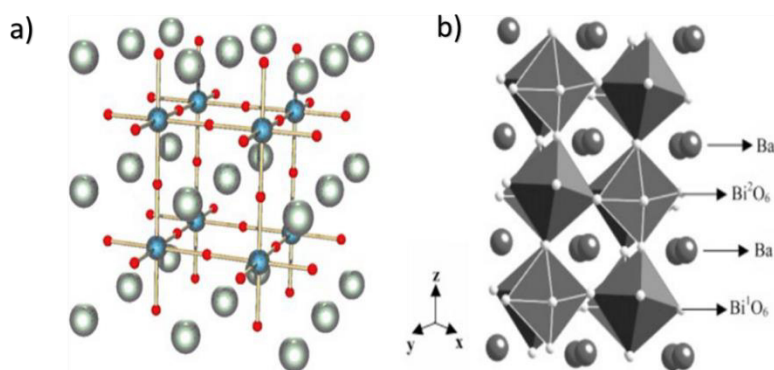


Figura 9.-Estructura cristalina del $BaBiO_3$: a) red cubica y b): estructura cristalina [30].

El bismutato de bario es un material activo bajo irradiación de luz visible. Esta propiedad en los materiales se obtiene como resultado de su capacidad en

la absorción en un amplio nivel de la luz visible y este efecto hace que su valor energía de banda prohibida sea de 2 eV [30]. Además, tiene una estructura cristalina tipo perovskita y presenta alta estabilidad. Debido a que la energía de banda prohibida es pequeña, este material facilita la conversión de energía solar a energía química [12]. Dentro de lo reportado en la bibliografía, se ha encontrado que la mayoría de estos óxidos han sido preparados por estado sólido y co-precipitación [30],[32].

A continuación se enumeran algunos reportes encontrados en la bibliografía del bismutato de bario, entre los cuales se ha notado que han sido pocos los reportes encontrados para este tipo de material. Por tal motivo, es importante seguir explorando este compuesto con el objeto de conocer mejor el comportamiento si se varían sus propiedades fisicoquímicas.

En 2005, Tang *et al.* [28] obtuvieron partículas BaBiO_3 y BaBi_2O_4 mediante un método de estado sólido y degradaron acetaldehído a la temperatura ambiente. Los porcentajes obtenidos de oxidación fotocatalítica fueron del 80 %.

En 2007, Tang *et al.* [30] reportaron partículas de BaBiO_3 sintetizado por método de Co-precipitación y evaluaron su actividad fotocatalítica en la descomposición de acetaldehído y azul de metileno, logrando porcentajes de degradación del 100% para acetaldehído y 90 % para el azul de metileno.

En 2008, Lakshminarasimhan *et al.*[33] reportaron la síntesis de estado sólido de $\text{BaBi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{O}_3$ (BBO), y encontraron que el material coexiste en la misma red cristalina con las valencias de Bi^{+3} y Bi^{+5} . Posteriormente evaluaron la actividad fotocatalítica en la descomposición de 4-clorofenol. Los resultados mostraron que la actividad fotocatalítica de estos materiales mejora cuando ambos estados de valencia Bi^{+3} y Bi^{+5} se encuentran presentes.

En 2009, Jiang *et al.* [34] desarrollaron un método de hidrotermal para la síntesis $\text{Ba}_{0.96}\text{Bi}_{0.86}\text{O}_{2.59}(\text{OH})_{0.41}$. Los resultados revelaron que el material obtenido presentó una estructura tipo perovskita, con una morfología de cubos y encontraron que las altas temperaturas de reacción y tiempos cortos de reacción no afectan el tamaño de cristal y que, a menor concentración de los precursores, no se logra formar la perovskita.

1.2.3 Bismutato de estroncio.

El $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ existe como una fase ternaria, con una composición química de $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$. Entre las características que presenta este material se puede mencionar que tiene una estructura ortorrómbica, donde tiene dos átomos independientes de Sr, dos átomos independientes de bismuto y tres átomos de oxígeno independientes[35] (ver figura 10).

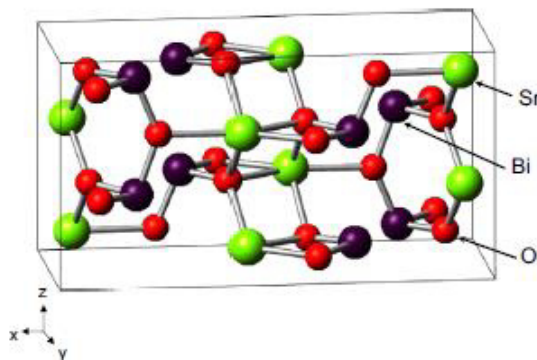


Figura 10.-Estructura cristalina de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ [35].

El bismutato de estroncio tiene un “band gap” directo, lo cual hace que ocurra una transición permitida en la energía de banda prohibida (E_g) [35]. Es un material que puede ser activado con irradiación de luz visible, debido a que su energía de banda prohibida es de 2.8 eV. [32]. Debido a las características que presenta, este material ha sido utilizado en degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos como el naranja de metilo.

A continuación se mencionan algunos de los reportes encontrados en la bibliografía.

En 2006, Hu *et al* [36] prepararon partículas de SrBi_2O_4 y $\text{NiO/SrBi}_2\text{O}_4$ por método de coprecipitación y por impregnación con NiO. La evaluación de la actividad fotocatalítica de ambos materiales fue en la degradación de acetaldehído gaseoso, utilizando una lámpara de xenón de 350 W. El $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_4$ mostró porcentajes de degradación del 60 % de acetaldehído durante 2 horas de irradiación y el $\text{NiO/SrBi}_2\text{O}_4$ obtuvo porcentaje de degradación del 90 %. Estos resultados mostraron que al adicionar NiO mejoró la actividad fotocatalítica.

En 2009, Shan *et al.* [32] obtuvieron partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ por un método de estado sólido y se reportó un valor de energía de banda prohibida de 2.87 eV. Los resultados de la actividad fotocatalítica mostraron un 50 % en la degradación del naranja de metilo, en comparación con SrBi_4O_2 y BiVO_4 bajo irradiación de luz visible durante 10 h y al adicionar Ag mejoró la actividad hasta en un 90 %.

En 2012, Obukuro *et al.* [37], reportaron la síntesis de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ por el método complejo de ácido malónico y reacción en estado sólido. Los materiales obtenidos por el método de ácido malónico fueron reportados como fase pura con una área superficial de $2.74 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, mientras que por método de estado sólido solamente se pudo obtener el material como mezcla de fases. Los materiales mostraron una energía de banda prohibida directa y encontraron que la estructura electrónica de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ tiene una respuesta eficiente a la luz visible. Las pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron en degradación de azul de metileno, bajo irradiación de luz visible (longitud de onda $> 420 \text{ nm}$). Los resultados mostraron que el material obtenido por el método complejo de ácido malónico logró mayor actividad fotocatalítica que el material obtenido por reacción de estado sólido.

En 2015, Wu *et al.* [38] obtuvieron partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ dopadas con Fe mediante el método de co-precipitación. Los materiales fueron reportados con superficie rugosa y área superficial de $14.5 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$. Los autores encontraron que el material muestra alta fotosensibilidad en la luz visible y ultravioleta, dando como resultado una alta absorción de la luz en longitudes de onda $> 387 \text{ nm}$. El material fue reportado con un valor de energía de banda prohibida de 2.74 eV y

la disminución de este valor se atribuyó a la incorporación de iones de Fe al $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y debido a este efecto fue posible lograr un aumento en la eficiencia fotocatalítica. Además, los materiales fueron reportados con propiedades termocatalíticas y fototermocatalíticas, mostrando efectos como catalizador en degradación del azul de metileno, con porcentajes de degradación del colorante de 92 y 98 %, para cada método de degradación.

Con base a los reportes encontrados en la bibliografía sea observado que los materiales de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ han presentado grandes propiedades en la degradación de colorantes orgánicos, en el cual la mayoría de estos materiales han sido obtenidos vía estado sólido, co-precipitación y método de ácido malónico, donde su actividad fotocatalítica ha sido incrementada, al aumentar el área superficial con el método de síntesis, y además al adicionar superficialmente partículas metálicas también han mostrado un aumento en la eficiencia fotocatalítica. Es por ello que representa una alternativa el hecho de sintetizarlos con diferentes métodos de síntesis para encontrar una mejoría en sus propiedades fisicoquímicas y aumentar su potencial en la degradación de rodamina B como modelo de contaminante, además de que al estudiar la posición de sus bandas de conducción y de valencia proporcionara información de vital importancia en su aplicación fotocatalítica.

Por lo tanto, en este trabajo se busca realizar un estudio de los bismutatos de estroncio y bario, llevando a cabo su preparación mediante los métodos de

síntesis de estado sólido e hidrotermal, buscando lograr una modificación favorable en sus propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas, para ser utilizados como fotocatalizadores con un buen desempeño en la degradación de rodamina B, bajo irradiación de luz UV y visible. Además, con la idea de mejorar sus propiedades fotocatalíticas, se impregnará la superficie de los compuestos sintetizados mediante el uso de un co-catalizador y se evaluarán sus propiedades fotoelectroquímicas.

1.2. Objetivos.

1.3.1- Objetivo general

Evaluar las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas en la degradación de rodamina B en medio acuoso bajo luz UV y visible, sintetizando y caracterizando bismutatos de estroncio y bario por los métodos de estado sólido e hidrotermal. Además de estudiar el efecto de impregnar los materiales con NiO como co-catalizador.

1.3.2.- Objetivos particulares:

1. Sintetizar bismutatos de estroncio y bario por los 2 métodos de síntesis: a) estado sólido (pos-tratamiento con molienda mecánica) y b) hidrotermal.
2. Caracterizar los materiales sintetizados mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), determinar

el área superficial (método BET) y cálculo del E_g por espectroscopía de reflectancia difusa (ERD).

3. Determinar la relación adecuada de fotocatalizador/solución para las pruebas de degradación de rhB.
4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los bismutatos de Ba y Sr en la degradación de rodamina B bajo irradiación de luz UV y visible.
5. Determinar el grado de estabilidad de los materiales sintetizados mediante ciclos sucesivos de irradiación.
6. Determinar el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos mediante análisis de carbón orgánico total (COT).
7. Seguir la degradación de la rodamina B mediante los espectros de absorción y mediante pruebas de luz UV monocromática.
8. Impregnar con NiO como co-catalizador los bismutatos que muestren las mejores propiedades fotocatalíticas.
9. Determinar la posición de la banda de valencia y conducción de los bismutatos sintetizados mediante la técnica de electroquímica.

1.4.- Hipótesis

La preparación de Bismutatos de Estroncio y Bario por estado sólido e hidrotermal permitirá estudiar la diferencia entre sus propiedades fisicoquímicas, en función del método de síntesis y observar cómo influye esto en la modificación de sus propiedades fotocatalíticas. Además, mediante el estudio de sus propiedades fotoelectroquímicas, se determinará su potencial de oxidación y

reducción, lo que permitirá predecir el tipo de reacción en la que pueden ser empleados con mayor eficiencia. Por otro lado, mediante la impregnación de los bismutatos con NiO como co-catalizador será posible conocer cómo repercute éste en sus propiedades.

CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL DE LOS BISMUTATOS

2.1.- Síntesis de los Bismutatos

La síntesis de los bismutatos de estroncio y de bario se realizó mediante los métodos de estado sólido con pos-tratamiento de molienda mecánica e hidrotermal. A continuación se describe en forma detallada cada uno de los métodos utilizados.

2.1.1.- Estado sólido

La síntesis del BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: se pesaron cantidades estequiométricas de BaCO_3 (Desarrollo de especialidades Monterrey, 99%), SrCO_3 (Desarrollo de especialidades Monterrey, 99%) y Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99%), respectivamente. Posteriormente los materiales fueron depositados en un mortero de ágata y mezclados con la ayuda de acetona, hasta conseguir una mezcla homogénea y seca, la cual posteriormente fue transferida a un crisol de platino. Finalmente, las muestras de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ fueron colocadas en forma individual en un horno eléctrico y calcinadas a una temperatura de 800°C y de 900°C durante 24 horas, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

a) Pos-tratamiento por molienda mecánica

La molienda mecánica es un proceso que tiene como objetivo reducir el tamaño de partícula y modificar la morfología de los materiales. En este trabajo de investigación se buscó reducir el tamaño de partícula de los materiales obtenidos por estado sólido, para obtener una mejora en sus propiedades fotocatalíticas. Para ello el proceso se llevó a cabo utilizando un molino de bolas de alta energía, donde las condiciones de molienda están dadas por los siguientes parámetros: velocidad, tiempo de molienda, tipo de material y tamaño de bola a utilizar para la molienda.

Para realizar el proceso de pos-tratamiento por molienda mecánica se utilizó un molino planetario Fritsch modelo pulverisette 7. La molienda de los materiales con base en bismuto se llevó cabo a temperatura ambiente. Inicialmente se utilizaron el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 , que fueron sintetizados previamente por estado sólido a una temperatura de calcinación de 800°C . Por lo tanto, en cada material se realizó un tratamiento de molienda de forma individual, durante 5 minutos, con una velocidad constante de 450 a RPM, empleando para ello una relación en peso de bolas/polvo de 10:1, respectivamente. Al terminar el tiempo de molienda, los materiales fueron recuperados y secados a una temperatura de 70°C , en una parrilla eléctrica.

2.1.2.- Hidrotermal

Se realizó la síntesis de BaBiO_3 mediante el método de hidrotermal; para ello, inicialmente fueron preparadas 2 disoluciones por separado: en la primera se colocaron 0.0012 moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y fueron disueltos en 10 mL de agua destilada de una solución acuosa de HNO_3 al 10% (v/v), la solución resultante fue agitada durante 15 minutos, con una temperatura constante de 70°C , para favorecer la disolución. En la segunda disolución se colocaron 0.0012 moles de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y enseguida fueron disueltos en 10 mL de agua destilada. Posteriormente, se agitó la solución resultante durante 15 minutos. Posteriormente, una vez preparadas las dos disoluciones, una fue adicionada lentamente sobre la otra con agitación constante. Luego, la suspensión resultante se mantuvo en agitación constante durante 30 min. Después de ese tiempo, se adicionó a la solución 0.5 mL de NH_4OH , para favorecer la formación de un precipitado.

Se transfirió la suspensión resultante a un vaso de teflón de 30 mL, que fue colocado en una autoclave a 3 condiciones distintas de 130, 150 y 170°C , durante 40 horas a presión autógena. Transcurrida la reacción de hidrotermal, se enfriaron las muestras hasta una temperatura ambiente. El precipitado obtenido se sometió a un calentamiento para evaporar el disolvente, en una estufa, a 130°C , durante 4 horas aproximadamente. Finalmente, se calcinó el precursor que fue obtenido bajo las temperaturas de 130, 150 y 170°C , para obtener la fase deseada; para ello se llevó a tratamiento térmico a 700°C (HT-700) durante 12,

horas en un horno eléctrico, con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ C. Posteriormente se le realizó un tratamiento térmico a 800°C a una de las muestras obtenidas (HT-800)

2.2.- Caracterización de los materiales sintetizados.

Los materiales obtenidos por los diferentes métodos de síntesis fueron caracterizados mediante Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis de fisisorción de nitrógeno (método BET) y espectroscopía de reflectancia difusa (ERD).

2.2.1.- Difracción de rayos-X

La caracterización estructural de las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis se realizó mediante la técnica de Difracción de rayos-X en polvos, utilizando para este propósito un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8, con radiación de Cu K_{α} ($\lambda_{\text{RX}}=1.5418 \text{ \AA}$), equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtro de Ni.

El análisis se realizó utilizando un porta muestras de acrílico, donde fueron depositadas las muestras y las mediciones se realizaron en un intervalo 2θ de 10° a 70° , con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 0.05 segundos por cada paso.

2.2.2.- Determinación del tamaño de cristalito

Para la determinación del tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer, que proporciona el valor aproximando del tamaño de cristal del material, a partir de datos proporcionados del Difractograma de rayos-X. Para la obtención de los datos se tomó en consideración la reflexión más intensa de los picos de difracción revelados en el Difractograma de rayos-X. La ecuación de Scherrer es la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación1}$$

Donde L es el tamaño de cristal estimado, K, una constante cuyo valor es aproximadamente la unidad, β es el ancho del pico que presenta la reflexión más intensa, θ , es la mitad de 2θ en la difracción y λ es la longitud de onda utilizada en la difracción [39].

2.2.3.- Análisis por microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y la caracterización de materiales inorgánicos, a una escala nanométrica. Además, mediante esta técnica se puede obtener información de las características superficiales y texturales de un determinado material. Es por ello que en este

trabajo las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis fueron caracterizadas morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido. Para este propósito se utilizó un microscopio JEOL JSM-6490LV y se realizó un análisis de las muestras de BaBiO₃ y Sr₂Bi₂O₅. Para ello, las muestras se prepararon para su análisis. Inicialmente se colocó el material sobre una cinta de grafito, posteriormente se retiró el exceso de polvo con el aire comprimido y enseguida las muestras fueron recubiertas con oro/paladio. Para este propósito se utilizó un equipo Denton Vacuum Desk IV.

2.2.4.- Cálculo del valor de energía de banda prohibida (E_g).

Para la medición de la energía de banda prohibida se utilizó un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con esfera de integración.

La energía de banda prohibida (E_g) de los materiales se calculó mediante la ecuación de la energía [40]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde h representa la constante de Plank (6.63x10⁻³⁴ J-s); c la velocidad de la luz (3x10⁸ m/s²), y λ la longitud de onda a la cual absorbe el fotocatalizador.

Las mediciones se hicieron a partir de los espectros de absorción obtenidos por reflectancia difusa, mediante un espectrofotómetro de Uv-vis con la esfera de integración. Para el análisis, las muestras se depositaron en un portamuestras de cuarzo, en medio de un patrón estándar de sulfato de bario y la esfera de integración. Posteriormente, las muestras fueron analizadas en el intervalo 200 a 800 nm.

Una vez obtenidos los espectros de absorción por reflectancia difusa de los materiales, se obtuvo la longitud de onda de mayor absorbancia de las muestras, mediante la extrapolación de la pendiente del gráfico de absorbancia (A) contra la longitud de onda (λ), con mejor ajuste para la ordenada cero; para finalmente obtener el valor del E_g mediante la ecuación de la energía mencionada anteriormente.

2.2.5 Determinación del área superficial por el método BET.

La determinación del área superficial de los Bismutatos de estroncio y de bario se realizó mediante la técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller), utilizando un analizador de área superficial y distribución de tamaño de poro BELSORP mini II, en el que se realizó el análisis mediante la fisisorción de N_2 a 77°K, con un tiempo de desgasificación de 16 horas, a 150°C.

2.3.-Pruebas fotocatalíticas en degradación de rodamina B.

La evaluación fotocatalítica de los bismutatos de estroncio y de bario se determinó mediante la degradación de rhB como modelo de contaminante orgánico, bajo irradiación de luz solar simulada. La concentración que se empleó de rhB para las pruebas fotocatalíticas fue de 5 ppm. Inicialmente se realizaron pruebas fotocatalíticas con cantidades adecuadas de fotocatalizador y un volumen de 200 mL de solución del colorante. En la sección posterior se describe en forma detallada el procedimiento del experimento, para determinar la cantidad adecuada de fotocatalizador empleado en los experimentos.

a) Condiciones del reactor fotocatalítico.

Para el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas se utilizó un reactor tipo Batch y a continuación se describen los componentes del dispositivo utilizado:

En primera instancia, el dispositivo está constituido por un reactor de forma cilíndrica, con un volumen de 300 mL. En el interior del dispositivo se desarrolla el proceso de fotodegradación del colorante, la parte superior del reactor consta de una tapa de vidrio provista de una cavidad donde se coloca la lámpara de Xenón, la cual tiene dos orificios en el parte superior. Finalmente, el dispositivo cuenta con un sistema de enfriamiento que consiste en una cobertura en el interior del reactor, donde circula agua a 25 °C. (Véase figura 11).

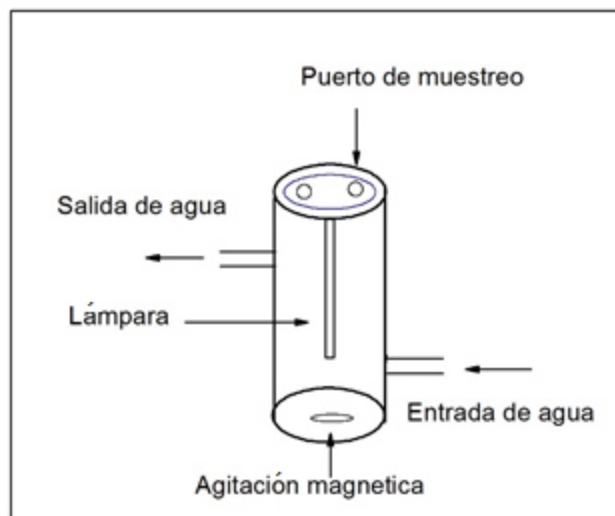


Figura 11.-Diagrama esquemático del reactor Bach usado en el estudio de las pruebas fotocatalíticas.

2.3.1.- Determinación del efecto de la concentración del fotocatalizador.

Con el objetivo de encontrar las cantidades adecuadas de fotocatalizador en las pruebas fotocatalíticas se utilizaron 3 diferentes cantidades de fotocatalizador, utilizando las muestras sintetizadas por estado sólido calcinado a 800 °C. Con este propósito se tomaron cantidades de 50,100 y 200 mg para cada experimento utilizando un volumen de 200 mL de solución de rhB, a una concentración de 5 ppm.

A continuación se describe el procedimiento para la elaboración de las pruebas fotocatalíticas.

- 1.- En un matraz de aforación de 200 mL se preparó una disolución de rhB, a una concentración de 5 ppm.

2.- En un vaso de precipitado se colocó la cantidad adecuada de fotocatalizador (50, 100 y 200 mg), posteriormente se adicionaron 10 mL de solución acuosa de rhB. La disolución resultante se colocó en un baño de ultrasonido durante 1 min para favorecer la dispersión del fotocatalizador con la solución de rhB.

3.- La mezcla resultante se transfirió a un reactor fotocatalítico tipo Batch.

4.- El reactor Batch se colocó en una parrilla de agitación para llevar a cabo el proceso de fotocatálisis con agitación constante. Después se colocó el sistema de enfriamiento al reactor, para mantener una temperatura de 25°; en seguida se colocó en la cavidad de la tapa del reactor la lámpara de Xenón, para llevar a cabo la irradiación de la disolución durante la prueba de fotocatálisis.

5.- Una vez terminados los pasos anteriores, el reactor se colocó en condiciones de ausencia de luz y en presencia de agitación durante una hora, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante. Una vez concluido este paso, se continuó con la toma de la muestra inicial y se procedió con el encendido de la lámpara de Xenón para continuar con la reacción fotocatalítica.

6.- Se tomaron alícuotas de aproximadamente 10 mL, en periodos de 30 minutos, durante un tiempo de 4 horas.

7.- Las alícuotas en conjunto fueron centrifugadas durante 15 minutos, a 3000 RPM, para separar el fotocatalizador de la solución acuosa de la rhB.

8.- Finalmente, las muestras obtenidas se analizaron mediante espectroscopía de UV-Vis, a la longitud de onda de máxima absorción de la rodamina B (554 nm).

2.3.2.-Determinación de la constante de velocidad (k') y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$)

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica de los materiales sintetizados se desarrollaron los cálculos para la determinación de los parámetros cinéticos, la constante de velocidad de reacción (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), a partir de los datos obtenidos de las curvas de degradación.

Para el análisis de los datos cinéticos obtenidos de las reacciones de degradación de la rodamina B se aplicó el modelo Langmuir-Hinshelwood para la reacción de primer orden [41].

$$-dC/dt=k'C$$

Ecuación 3

Donde k , es la constante de descomposición y C es la concentración. Por otra parte, para el cálculo de tiempo de vida media $t_{1/2}$, que es el tiempo en el que la concentración del reactivo disminuye hasta un 50% de la concentración inicial, se aplicó la siguiente ecuación:

$$t_{1/2}=\ln 2/k'$$

Ecuación 4

2.3.3- Estudio de reproducibilidad de los materiales

Con el propósito de determinar el grado de estabilidad de ambos bismutatos, se llevó a cabo un experimento de fotocátalisis bajo las condiciones señaladas con anterioridad. En el que el reactor se llenó nuevamente con la solución de rhB, y los fotocatalizadores fueron previamente lavados con agua destilada y secados en una parrilla de calentamiento. Por último, el material se pesó para verificar que se mantuviera la relación inicial de 1:2, respecto a la solución de rodamina B.

2.4.-Pruebas para el seguimiento de degradación de la rodamina B.

En esta sección se describe el procedimiento de las pruebas realizadas para obtener información del proceso fotocatalítico que se lleva a cabo en la degradación de la rhB. Para ello se llevó a cabo el seguimiento de los espectros de absorción de la rhB durante su degradación fotocatalítica con los bismutatos de estroncio y de bario. Por su parte, también se determinó el grado de mineralización de la rhB, mediante un análisis de carbono orgánico total COT.

2.4.1.-Estudio del cambio de los espectros de absorción de la rodamina B en solución acuosa

El seguimiento de la fotodegradación de la rhB se llevó a cabo realizando el estudio a los espectros de absorción obtenidos de la degradación fotocatalítica.

Para este experimento se utilizaron como fotocatalizadores los bismutatos de estroncio y de bario sintetizados por estado sólido, a 800 ° C.

Para el estudio del mecanismo de degradación con los bismutatos se utilizaron cantidades de 100 mg y 50 mg de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, respectivamente. La solución de la rhB fue de 200 mL, a una concentración de 5 ppm. Posteriormente se realizaron los análisis de los espectros de absorción del colorante, monitoreando la longitud máxima de absorción. $\lambda = 554 \text{ nm}$, para ambos experimentos.

2.4.2- Determinación del grado de mineralización COT, mediante la técnica de carbono orgánico total.

El análisis de carbono orgánico total (COT) es una técnica para determinar el contenido de carbono orgánico en una muestra líquida, ampliamente utilizada en la caracterización de la calidad del agua; tanto en agua residual, como en agua purificada; así como también en el proceso de fotocatálisis. Dicha técnica es complementaria a la fotodegradación, para verificar la completa mineralización de la rodamina B. Por lo tanto, para este propósito se utilizó esta técnica en este proyecto.

El grado de mineralización de las pruebas de degradación de rodamina B se identificó mediante el análisis de COT, utilizando un analizador Shimadzu Total Organic Carbón Analyzer (TOC), siguiendo el procedimiento de la sección

de 2.3.1.- *“Determinación del efecto de la concentración del fotocatalizador”*. Para ello se utilizó una solución de rhB con concentraciones de 50 ppm. Cabe señalar que las altas concentraciones utilizadas en este análisis sirvieron para minimizar el grado de error experimental.

Las condiciones del equipo son las siguientes:

- Flujos de entrada de aire de 150 mL/min,
- Presión interna de 200 kPa.
- Volumen de muestra del líquido de 9 mL

El análisis de COT se llevó a cabo utilizando 100 mg de BaBiO_3 y 50 mg de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, respectivamente, modificando el tiempo de toma de muestra por cada 24 horas, durante 96 horas. Finalmente, las muestras en solución se analizaron en el analizador de COT. Por lo tanto, previo a la medición de cada muestra, el equipo se preparó fue preparado mediante un lavado de agua destilada y una solución ácida de HNO_3 y HPO_3 , para tener una concentración de carbono menor que 1 ppm.

2.4.3.- Estudio del proceso fotocatalítico y de fotosensitización en la degradación de la rodamina B.

El estudio del proceso de sensitización de la rhB durante la degradación fotocatalítica se llevó cabo realizando una reacción de degradación bajo las condiciones establecidas en la sección 2.3.1 y utilizando para este experimento

como catalizadores los bismutatos sintetizados por estado sólido, con una temperatura de calcinación de 800 °C.

Para ello se tomaron las cantidades de 100 mg y 50 mg de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, que fueron adicionadas en 200 mL de una solución acuosa de rhB, a una concentración de 5 ppm. Posteriormente, la solución se mantuvo en la oscuridad bajo agitación magnética durante 1 hora, para llegar al equilibrio adsorción-desorción. Después, el proceso de degradación se llevó a cabo bajo irradiación de luz UV. Para ello se utilizó una lámpara de mercurio de UV, con irradiación de 365 nm. Para la toma de muestra se siguieron los puntos del 6 al 8, del procedimiento de la sección 2.3.1.

2.5.- Impregnación de los materiales obtenidos con NiO como co-catalizador.

Para incrementar la eficiencia fotocatalítica de los bismutatos sintetizados se realizó la impregnación con NiO, a diferentes porcentajes. Para este propósito se seleccionaron los bismutatos sintetizados por la ruta de estado sólido.

Para la impregnación de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se utilizó NiO al 3,5 y 10% en peso de NiO, utilizando alcohol isopropílico como disolvente. El método de impregnación para la preparación del $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ y el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ se describe a continuación: inicialmente, se pesó el BaBiO_3 y el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ de acuerdo, con la proporción en peso del porcentaje utilizado. Posteriormente se colocaron en un

vaso de precipitados y se adicionaron 25 mL de alcohol isopropílico. La mezcla resultante se colocó en un baño de ultrasonido durante 1 hora, para evitar la aglomeración de las partículas. Terminado el tiempo, la mezcla resultante se colocó sobre una parrilla eléctrica, con agitación a una temperatura de 70°C; para evaporar el solvente, durante 6 horas, aproximadamente. Finalmente, el material obtenido se colocó en una estufa a 120°C durante 4 horas, para secarlo completamente.

2.6.-Estudios fotoelectroquímicos de los bismutatos, para la producción de hidrógeno.

Con el fin de obtener información del comportamiento fotoelectroquímico del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y del BaBiO_3 , se realizaron estudios fotoelectroquímicos utilizando las técnicas de voltamperometría lineal, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Es importante señalar que cada una de las técnicas antes mencionadas genera información importante sobre las propiedades electroquímicas de los materiales, es por ello que mediante la técnica de voltamperometría lineal es posible determinar los procesos redox que están ocurriendo, mientras que la técnica de cronoamperometría permite obtener los coeficientes de difusión y concentración superficial de las especies electroactivas. Por otro lado, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es posible

determinar el posicionamiento de las bandas de valencia y de conducción de los materiales.

2.6.1.-Montaje electroquímico experimental.

La instrumentación básica para llevar a cabo los estudios electroanalíticos de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 consta de una celda electroquímica convencional de tres electrodos, constituida por material de cuarzo. La celda contiene una cubierta de plástico para cerrarla, que está provista de cinco agujeros que permiten la inserción de los electrodos y otros dispositivos experimentales (Véase Fig. 12 sección 1). A su vez, la celda electroquímica tiene una doble envoltura, donde se lleva a cabo la recirculación del agua, que tiene la función de mantener la temperatura de la solución electrolítica controlada; para ello se utilizó un baño de agua a 25 °C (Véase sección 2). La celda electroquímica está provista de un sistema de evacuación del aire, que consiste en burbujeo de gas de nitrógeno, dentro del electrolito. El volumen de la solución de electrolito utilizado dentro de la celda fue de 200 mL.

La celda electroquímica empleada para estos estudios consta de un electrodo de Ag/AgCl , como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra-electrodo. Los electrodos de trabajo fueron películas de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, recubiertas sobre sustrato de ITO. El electrolito de soporte en los diferentes experimentos fue una solución 0.5 M de Na_2SO_4 con $\text{pH}=7$.

El analizador de funciones utilizado en estos experimentos fue un módulo FRA 32 M, que tiene la función de analizar y aplicar señales sinusoidales en un amplio intervalo de frecuencias, por medio del Potenciostato Galvanostato. El potencial aplicado al electrodo de trabajo es controlado en términos del electrodo de referencia, usando un Potenciostato Galvanostato AUTOLAB, que contiene el módulo FRA 32M. Para la adquisición de los datos experimentales, véase sección 3.

Como recurso de la fuente radiante, para llevar acabo las pruebas de cronoamperometría y de voltamperometría de barrido lineal, se utilizó un simulador solar Orielsol1A Instruments, equipado con una lámpara de Xenón de 500 W (véase sección 4). El potenciostato está conectado a un ordenador personal que contiene un software (NOVA) que controla y almacena los datos (véase sección 5).

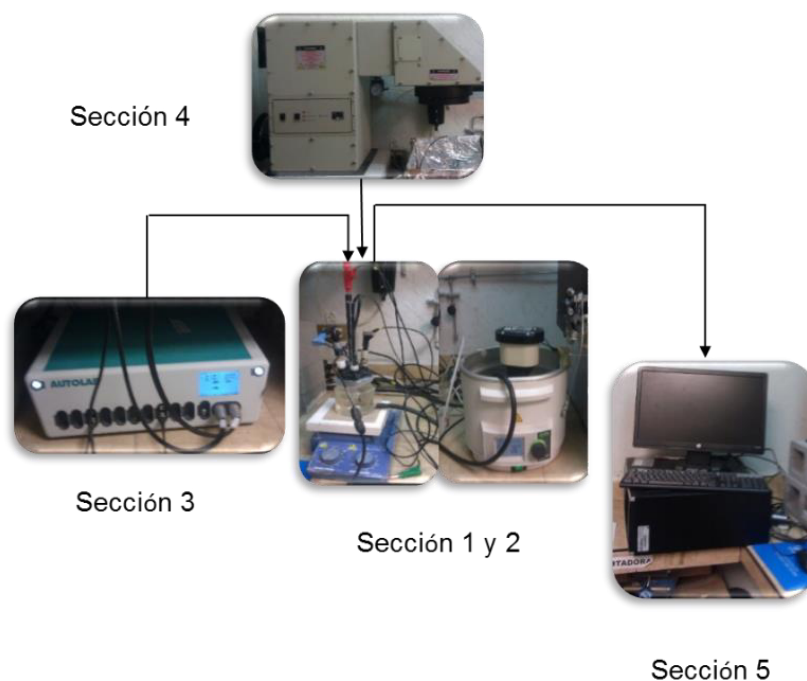


Figura 12.-Esquema del montaje de los dispositivos utilizados en la realización de los experimentos electroanalíticos.

2.6.2.- Técnicas electroquímicas empleadas

Las técnicas electroquímicas empleadas para el estudio del comportamiento electroquímico de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 sobre sustratos de ITO fueron voltamperometría lineal, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

2.6.3.- Preparación de los bismutatos en forma de película.

Para obtener las películas de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ inicialmente se procedió a preparar la suspensión de forma individual siguiendo el mismo procedimiento para cada material. Para ello se colocó 1 g de material en un mortero de ágata;

posteriormente se adicionaron 0.16 mL de ácido acético y 21 mL de etanol. La mezcla resultante fue homogeneizada durante 25 minutos y después de ese tiempo se adicionó 1 mL de H₂O destilada y se mantuvo en baño de ultrasonido durante 20 minutos. Terminado ese tiempo se adicionaron a la mezcla resultante 3.3 g de terpineol y 0.5 g de etilcelulosa, para finalmente ser colocados en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. Para obtener las pastas fue necesario evaporar el disolvente. Para ello, la mezcla resultante fue colocada durante una hora en una parrilla de calentamiento, a 70°C. El ITO se empleó como sustrato y la deposición se realizó con la técnica de Dr. Blade.

La lámina de ITO fue cubierta con un pedazo de cinta, dejando descubierta un área de 0.9 x 1.0 cm; después, sobre esa área fue depositada la suspensión de BaBiO₃/ Sr₂Bi₂O₅, mediante la técnica de Dr. Blade. Posteriormente, las películas se colocaron en un horno eléctrico y se dejaron secar a una temperatura de 400 °C, durante 2 horas.

2.6.4.- Voltamperometría lineal.

La técnica de voltamperometría engloba métodos analíticos en los que la información del electrodo se obtiene a partir de la medición de la intensidad de la corriente, en función del potencial aplicado. Esta técnica es ampliamente utilizada en estudios de procesos de reacciones de oxidación y reducción, y en mecanismos de transferencia de electrones en la superficie de electrodos químicamente modificados. Es una técnica muy sensible y permite realizar la

medición en tiempos muy cortos; además, permite determinar la intensidad de corriente de varios electrodos en un sólo barrido.

La medición consiste en aplicar una señal de potencial variable a la celda electroquímica que contiene el electrodo en estudio. La señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica y la intensidad de la corriente que se desarrolla en la celda se registra en función del tiempo (y también en función del potencial). Las intensidades de corriente se miden a diferentes tiempos, durante la vida de los impulsos. La curva obtenida se conoce como voltamperograma. El valor del potencial de los fenómenos observados y la magnitud de las corrientes obtenidas en estas pruebas revelan información de los procesos electroquímicos en estudio.

Las pruebas de voltamperometría de barrido lineal para el estudio de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl , un contra-electrodo de alambre de Pt y los electrodos de trabajo fueron los fotoelectrodos de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y de BaBiO_3 . El electrolito de soporte fue una solución al 0.5 M de Na_2SO_4 con $\text{pH}=7$. La fuente de energía radiante utilizada fue un simulador solar Oriel Instruments equipado con una lámpara de Xenón de 500 watts. Las mediciones de voltamperometría se realizaron a potenciales de -0.009 V a 1.5 V para ambos materiales. Las pruebas se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab con un módulo FRA31 (modelo PGSTAT 30).

2.6.5 Cronoamperometría.

La cronoamperometría (CA) es una técnica electroanalítica usada en la determinación de coeficientes de difusión y la investigación de la cinética y los mecanismos. Esta técnica se encarga del estudio de la respuesta de la corriente en función de tiempo. Cuando un escalón de potencial es suficientemente grande, éste causa una reacción electroquímica cuando, se aplica al electrodo.

En la realización de las pruebas de cronoamperometría, el electrodo de ITO/BaBiO₃, Sr₂Bi₂O₅ se colocó en el interior de la celda electroquímica convencional, que a su vez está constituida por 3 electrodos, que fueron: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un alambre de Pt como contra electrodo y como electrodo de trabajo los fotoelectrodos de Sr₂Bi₂O₅ y de BaBiO₃. El electrolito de soporte fue una solución al 0.5 M de Na₂SO₄ con pH=7. La iluminación se realizó empleando un simulador solar de Oriel Instruments, equipado con una lámpara de Xenón de 500 watts. Las pruebas de cronoamperometría y potencial de circuito abierto (EOCP) se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab, con un módulo FRA31 (modelo PGSTAT 30). (Véase figura 13).



Figura 13.-Simulador solar para los experimentos de cronoamperometría.

2.6.6.- Espectroscopía de impedancia electroquímica.

La espectroscopía de impedancia (IE) es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo- electrolito.

La técnica de EI consiste en la aplicación al analito de un voltaje de (CA) $V(t)$ de amplitud V_0 y frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ (siendo f la frecuencia de la señal en Hz):

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t)$$

Ecuación 5

Y en la medición de la respuesta del material, que será la corriente alterna $I(t)$ de amplitud I_0 de la misma frecuencia ω .

$$I(t) = I_0 \text{ Sen}(\omega t + \theta) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde θ es el ángulo de fase que se presenta en todos los sistemas que no son puramente resistivos. La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = \frac{V_t}{I_t} \quad \text{Ecuación 7}$$

De esta manera la señal circula a través de la resistencia del electrolito (R_e) y del capacitor C_{dl} y se registrará la R_{tc} Figura 14.

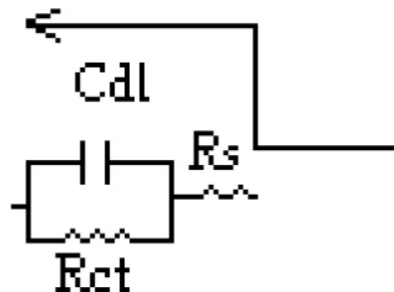


Figura 14. Circuito de una interface electrificada al paso de una señal senoidal de alta frecuencia.

El ángulo de la fase toma valores cercanos a cero, e indica que Z, la impedancia medida corresponde a una resistencia, al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si la caída de potencial es menor que la Rct (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento del ángulo de la fase.

De esta manera, los resultados de las mediciones de impedancia se pueden presentar mediante los diagramas de Nyquist, donde se representan los datos de impedancia real contra la imaginaria, donde Z representa el valor real y $-jZ$ es el valor imaginario, en el diagrama de Nyquist se registran las curvas de impedancia donde R_{ohm} representa la resistencia a la solución y R_{tc} la resistencia la transferencia de carga y ω_{max} es la frecuencia máxima (véase figura 15).

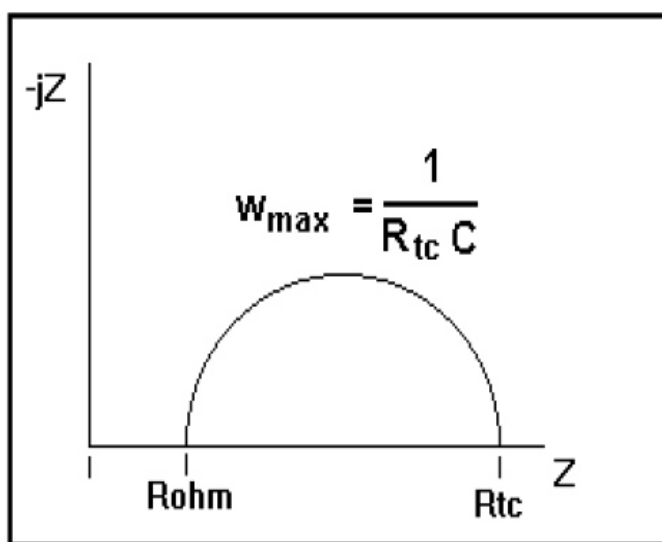


Figura 15.-Diagrama de Nyquist de un sistema controlado por activación.

Los estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica para la obtención de las curvas de impedancia de cada uno de los materiales se llevaron a cabo empleando una celda convencional de tres electrodos, utilizando para ello un electrodo de Ag/AgCl como-electrodo de referencia y un alambre de Pt como contra electrodo. Los electrodos de trabajo fueron los fotoelectrodos de estroncio y de bario. El nivel de potencial empleado para el BaBiO₃ fue de -1.0 V a +1.0 vs. Ag/AgCl y para Sr₂Bi₂O₅ entre -1.0 a +1.0 V vs. Ag/AgCl, con una frecuencia inicial para la medición de 100000 Hz a una frecuencia final de 0.1 Hz con un amplitud de 0.01V. El potencial y la corriente se controlaron mediante un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB conectado a un ordenador personal que contiene un software (NOVA), que recopila los datos experimentales. El electrolito de soporte fue una solución al 0.5 M de Na₂SO₄ con pH=7 y los experimentos fueron realizados a una temperatura de $\pm 25^{\circ}\text{C}$. Antes de cada medición, la solución fue burbujeada con gas nitrógeno durante 15 minutos, para desoxigenar la solución y evitar posibles interferencias en la medición.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se hace una descripción de los resultados obtenidos, tanto de la síntesis de los Bismutatos de estroncio y de bario, como de su caracterización. Además, se describen sus propiedades fotocatalíticas y la determinación de la posición de sus bandas de valencia y conducción, mediante técnicas fotoelectroquímicas.

3.1.- Caracterización fisicoquímica de los bismutatos de Bario

Los bismutatos de bario se obtuvieron mediante síntesis en estado sólido, con temperaturas de calcinación de 800 y 900°C (llevando a cabo un post-tratamiento con molienda mecánica) e hidrotermal. Las muestras preparadas fueron obtenidas en forma de polvos con una coloración de tono negro.

3.1.1.-Difracción de rayos-X.

Los materiales obtenidos por los diferentes métodos de síntesis (estado sólido e hidrotermal) fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, en polvos para identificar las fases presentes.

La figura 16 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de BaBiO₃, preparado por el método de estado sólido, calcinado a 800 y 900°C, y las muestras con pos-tratamiento por molienda mecánica (MM-ES800). De manera general, es posible observar que a un ángulo de 20° se encuentra la primer reflexión y a un ángulo de $2\theta = 29$ se encuentra el segundo pico de difracción, el cual es el más intenso y característico para la formación de la fase del BaBiO₃, sintetizado por estado sólido y por molienda mecánica, las cuales coinciden con la tarjeta JCPDS No. 01-078-0599. Al realizar la comparación de los difractogramas de las muestras sintetizadas por el método de estado sólido con las muestras de pos-tratamiento por molienda mecánica, es posible observar una pequeña diferencia en el ancho de sus picos. Posiblemente esto se ha debido a que el proceso de molienda mecánica provocó una disminución en el tamaño de la partícula; dando como resultado un ligero ensanchamiento en los picos de difracción; por lo que es posible concluir que este efecto origina una disminución en la cristalinidad de los materiales.

Asimismo, en la figura también es posible apreciar los patrones de difracción de rayos -X de la muestra ES-900, donde los picos de difracción coinciden con la tarjeta reportada sin observarse impureza. También es posible notar que existe un aumento en la cristalinidad, comparada con la muestra obtenida a 800°C . Esto se debe a que con el incremento de la temperatura aumenta la cristalinidad.

Se puede concluir, con base en los resultados obtenidos, que tanto los materiales sintetizados por estado sólido, como los obtenidos por molienda presentan la misma fase cristalina. Además, se encontró que la temperatura de calcinación tiene una influencia directa sobre el grado de cristalinidad del material; por lo tanto, el material obtenido por estado sólido, a 900°C , fue el que obtuvo mayor grado de cristalinidad.

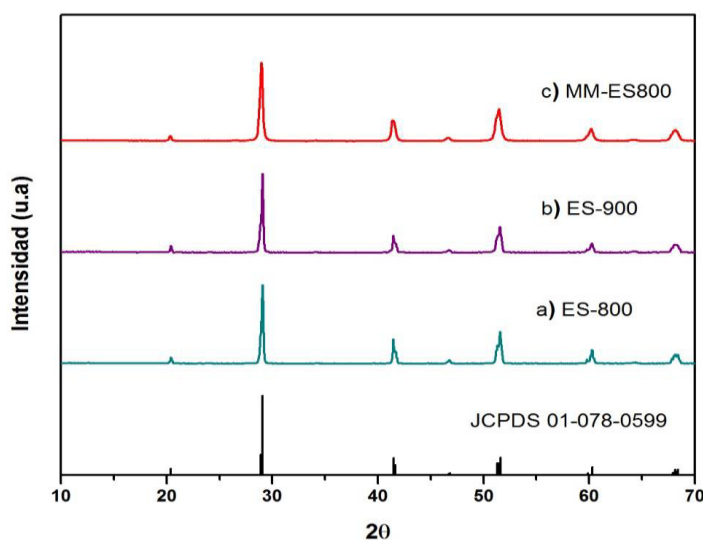


Figura 16.-Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de BaBiO_3 preparadas por método de estado sólido: a) 800°C , b) 900°C y c) Molienda mecánica a 800°C .

La figura 17 muestra los difractogramas de los materiales sintetizados por el método de hidrotermal, a temperaturas de 130, 150 y 170°C, con temperaturas de calcinación de 700°C, en el que es posible observar la formación de la fase cristalina de BaBiO₃, de acuerdo con la tarjeta JCPDS No.01-78-0599.

Se puede apreciar en los difractogramas de la figura 17 que, conforme incrementa la temperatura de reacción por vía hidrotermal, favorece la formación de la fase haciendo los picos más definidos. Por otro lado, para observar el efecto de la cristalinidad de las muestras preparadas por hidrotermal, se seleccionó la muestra de (170°C) que había sido obtenida previamente con una temperatura de calcinación de 700°C. Por lo tanto, tomando esta muestra como referencia se realizó un segundo tratamiento térmico, a 800°C (HT170-800). En la figura 17 se aprecia el difractograma de la muestra HT170 calcinada a 800°C, donde se puede notar que los picos de difracción coinciden con la tarjeta reportada en el equipo y también estos picos fueron ligeramente más definidos en esta muestra (HT170-800) respecto a la muestra calcinada a 700°C. Por lo tanto el efecto observado en esta última muestra puede estar asociado al un ligero aumento de la cristalinidad del material, la cual es aumentada con la temperatura de calcinación.

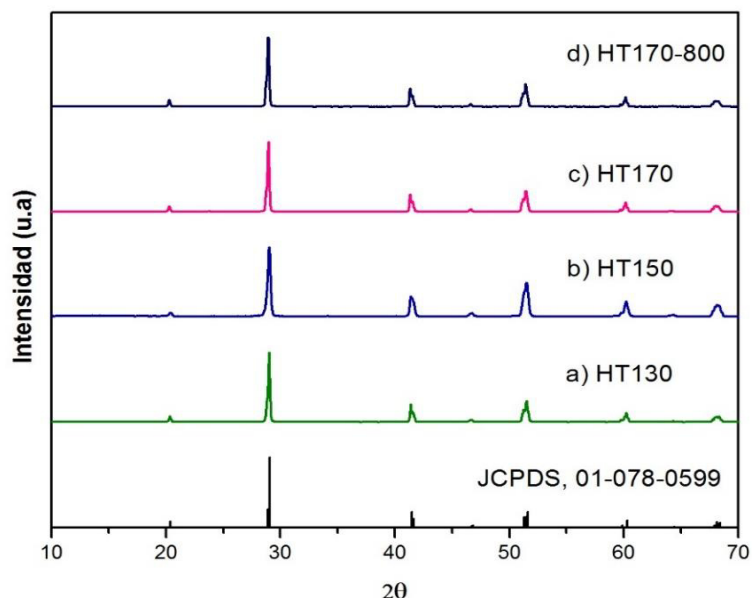


Figura 17.-Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de BaBiO_3 preparadas por método de hidrotermal: a) 130°C, b) 150°C, c) 170°C con tratamiento térmico a 700°C y c) muestra calcinada a 800°C.

3.1.2.-Determinación del tamaño de cristalito.

La determinación del tamaño de cristalito de los óxidos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis fue determinado mediante los datos obtenidos de los difractogramas de rayos-X, utilizando la ecuación de Scherrer.

En la tabla 1 se muestran los tamaños de cristalitos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis, donde se observa que el tamaño de cristalito que se obtuvo fue, en promedio, de 31 a 46 nm. Como es posible ver en la tabla los tamaños de cristalito de las muestras sintetizadas de estado sólido y molienda mecánica se ve influenciado por el método de síntesis mostrando con ello que la muestra sintetizada por estado sólido calcinada a 900°C presentó el mayor tamaño de cristalito (46 nm). Por lo tanto, conforme se aumenta la temperatura de

calcinación, existe un ligero aumento en el tamaño de cristalito, lo cual puede correlacionarse con el incremento en la cristalinidad del material. Para las muestras obtenidas por hidrotermal no se encuentra una tendencia en el aumento del tamaño de cristalito con el aumento de temperatura de calcinación. Esto puede deberse a que el cálculo del tamaño de cristalito por este procedimiento tiene un error experimental de alrededor del 10%.

Tabla 1.- Tamaño de cristal de BaBiO₃ preparado por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			Tamaño de cristal (nm)
BaBiO ₃	Estado sólido	800°C		45
		900°C		46
	Molienda Mecánica			27
	Hidrotermal	130	700°C	41
		150		31
		170		43
		170	800°C	41

3.1.3 – Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido

La Fig. 18 muestra las micrografías de las muestras sintetizadas por estado sólido (ES-800, ES-900) y molienda mecánica (MM-ES800).

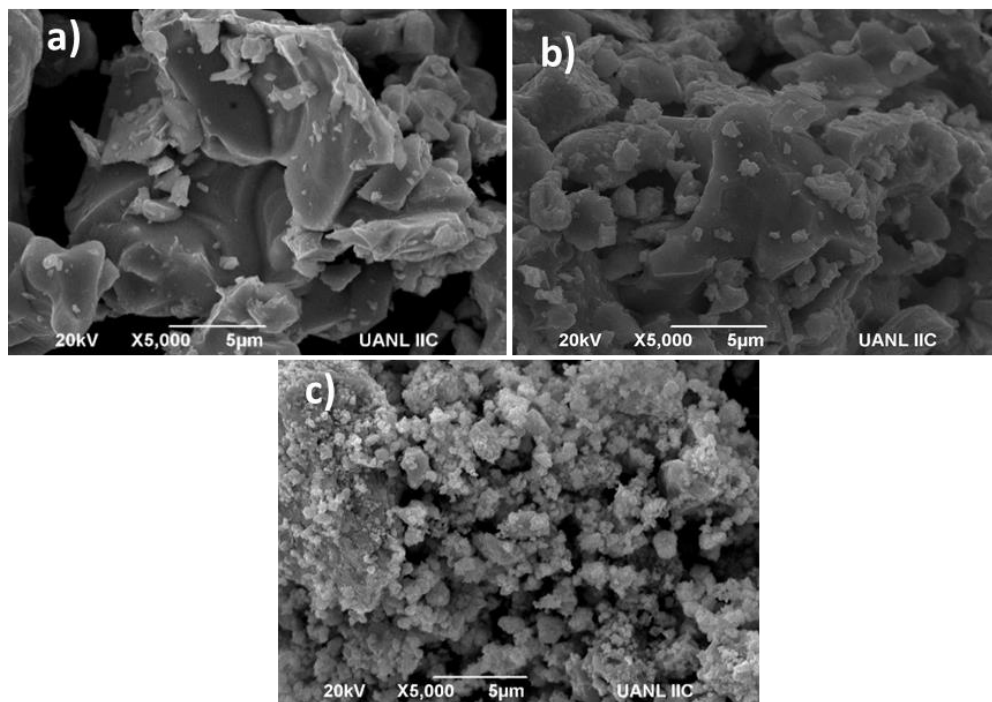


Figura 18.-Imágenes de MEB de las muestras de BaBiO_3 preparadas los métodos de Estado sólido: a) 800°C , b) 900°C y c) molienda mecánica a 800°C .

Las muestras obtenidas por estado sólido revelan la presencia de partículas irregulares con tamaños que oscilan de 0.5 a $7\ \mu\text{m}$, además de observar partículas aisladas de menor tamaño, tanto para la muestra ES-800 (ver figura 18a) como para las muestras ES-900; sin embargo, estas muestras además de conservar la misma morfología se observa un aumento en el tamaño de partícula de alrededor de las $8\ \mu\text{m}$ respecto a la muestra de estado sólido calcinada a 800°C (ver figura 18b). Por otro lado, para el material obtenido por molienda mecánica (ver figura 18c) se observó una morfología de partículas irregulares con tamaños menores que los observados por estado sólido, los que se encuentran, aproximadamente, entre $0.21 - 1\ \mu\text{m}$.

La morfología de las partículas de BaBiO₃ preparadas por el método de hidrotermal se muestra en la figura 19. Ahí se puede observar, en términos generales, que el material presenta menor tamaño de partícula, comparada con el material obtenido por estado sólido. En la figura 19a se muestran las micrografías de la muestra HT130, donde se puede notar una morfología de hojuelas con buena distribución y tamaño del orden de los 0.3 a 2 µm. En la figura 19b y 19c se observan las micrografías de las muestras obtenidas a HT150 y HT170, donde es posible observar que estos materiales presentan una morfología similar a la de HT130, pero en este caso con una mejor homogeneidad en sus partículas y con tamaños de partícula de aproximadamente de 1 a 1.5 µm, para las muestras de HT150, y de 2.3 a 2.5 µm, para las muestras HT170. La figura 19d muestra la micrografía de la muestra HT170-800, donde el material presenta una morfología irregular con tamaño de partícula que oscila entre 0.3 a 2.8 µm, lo que hace evidente que estas últimas muestras, además de presentar homogeneidad en las partículas, también presentaron un ligero aumento en el tamaño de la partícula, respecto a la muestra HT170. De acuerdo con estos resultados, es posible observar que el tamaño de partícula de las muestras preparadas por hidrotermal fue incrementado conforme se aumentó la temperatura de calcinación, ya que en la última muestra de HT170-800 se observó un cambio más significativo en el tamaño de la partícula respecto a las demás obtenidas por este método de síntesis.

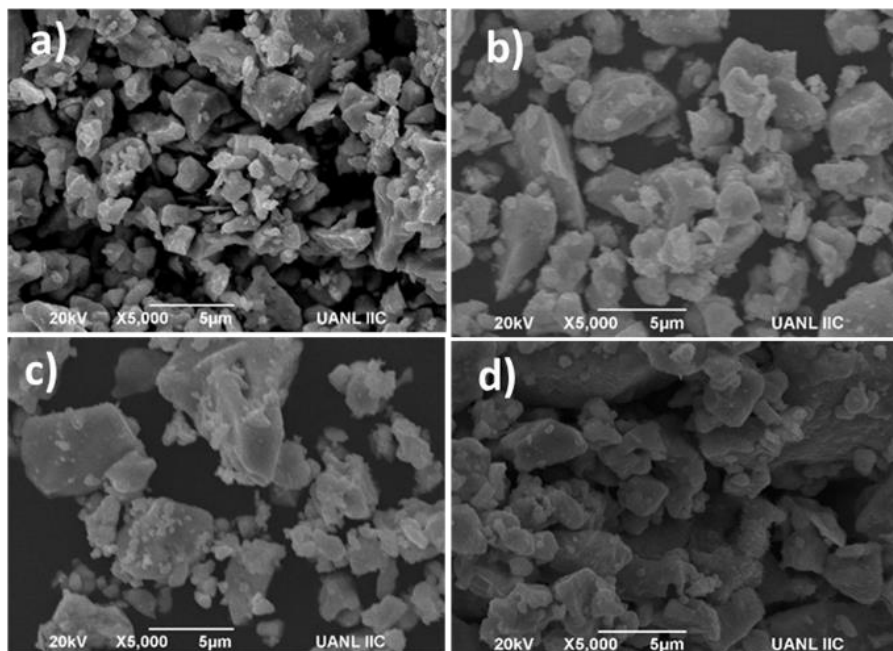


Figura 19.-Imágenes de MEB de las muestras de BaBiO₃ preparadas el método de hidrotermal: a) 130°C, b) 150°C y c) 170 °C y d) muestra calcinada a 800°C.

En términos generales, se puede concluir que los materiales presentaron diferentes morfologías, de acuerdo con el método de síntesis: desde partículas irregulares hasta partículas en forma de hojuelas. En particular, para el material obtenido mediante estado sólido se obtuvieron partículas de gran tamaño las que fueron reducidas al realizar el tratamiento de molienda mecánica. Y para el caso de la síntesis por hidrotermal, se observó que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, favorece al pequeño el incremento en el tamaño de la partícula.

3.1.4.- Cálculo de energía de banda prohibida (E_g).

Los valores de energía de banda prohibida de los materiales de BaBiO_3 , preparados por los diferentes métodos de síntesis fueron determinados mediante el método de espectroscopía de reflectancia difusa. En la figura 20 se muestran los espectros de absorción de los bismutatos de bario obtenidos por los diferentes métodos de síntesis. Como se puede apreciar en la figura, los materiales sintetizados por estado sólido, molienda mecánica e hidrotermal presentan absorción por debajo de 620 nm, mientras que la última muestra HT170-800 presentó absorción debajo de 632 nm.

Una vez obtenidos los espectros de absorción se procedió a determinar los valores de E_g de los materiales sintetizados, estos resultados se resumen en la Tabla 2.

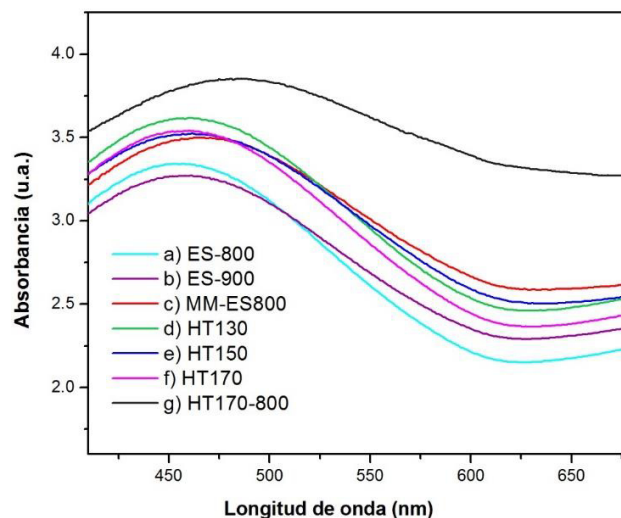


Figura 20.-Espectros de absorción de UV/Vis de los BaBiO_3 sintetizados por los métodos de estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C, c) molienda mecánica a 800 °C e hidrotermal: d) 130°C, e) 150°C y f) 170°C calcinadas a 700 °C y g) muestra 170 °C calcinada a 800 °C.

Tabla 2.- Valores de energía de banda prohibida del BaBiO₃ preparado por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			E _g , (eV)
BaBiO ₃	Estado sólido	800 °C		2.1
		900 °C		2.0
	Molienda Mecánica			2.0
	Hidrotermal	130	700°C	2.0
		150		2.0
		170		2.0
		170	800°C	2.0

De acuerdo con estos resultados, es posible deducir que los materiales pueden ser activados eficientemente en procesos fotocatalíticos usando luz visible. Debido a los valores de E_g que presentan estos materiales, se encuentran en el intervalo de lo reportado en bibliografía [30], además no presentaron cambios en significativos en los valores de energía de banda prohibida al ser sintetizados con los diferentes métodos de síntesis.

3.1.5.- Determinación de las propiedades superficiales por el método BET.

El procedimiento que se realizó para obtener los valores del área superficial de BaBiO₃ fue descrito en la sección 1.4.1. Los valores de área superficial de los bismutatos de bario obtenidos por los diferentes métodos de síntesis se resumen en la tabla 3.

Los resultados obtenidos del área superficial de las muestras de BaBiO₃ sintetizadas por los diferentes métodos de síntesis, mostraron áreas superficiales relativamente pequeñas. Estos resultados indican que el aumento de la temperatura disminuye el área superficial de los materiales. Estos resultados se atribuyen a las altas temperaturas de calcinación por las cuales fueron sintetizadas, ya que en general las muestras fueron calcinadas a temperaturas cercanas (700, 800 y 900°C), debido a ello los materiales obtenidos por los 2 métodos de síntesis muestran áreas superficiales muy similares, como se muestra en la tabla 3.

En general las áreas superficiales obtenidas para las muestras de BaBiO₃ fueron muy pequeñas. En general de los resultados obtenidos se puede deducir que la temperatura de calcinación tiene un efecto en la disminución de las áreas superficiales de los materiales.

Tabla 3.- Resultados del área superficial de los BaBiO₃, obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			S _{BET} (m ² g ⁻¹)
BaBiO ₃	Estado sólido	800°C		0.6
		900°C		5.0
	Molienda Mecánica			4.2
	Hidrotermal	130	700°C	0.1
		150		0.1
		170		0.1
		170	800°C	3.1

3.2.- Pruebas fotocatalíticas con BaBiO₃.

3.2.1.- Efecto de la cantidad de BaBiO₃.

Inicialmente se realizaron pruebas fotocatalíticas variando la relación de fotocatalizador /solución, utilizando como fotocatalizador las muestras ES-800, con el fin de encontrar la mejor relación en las pruebas fotocatalíticas de degradación de rhB.

La figura 21 muestra el seguimiento de la fotodegradación de la rhB, en el cual fue posible observar que se obtuvo una disminución en la concentración del colorante, de un 22, 63 y 35%, en un tiempo de 240 minutos, para las 3 relaciones seleccionadas de BaBiO₃ (50, 100 y 200 mg/200 mL).

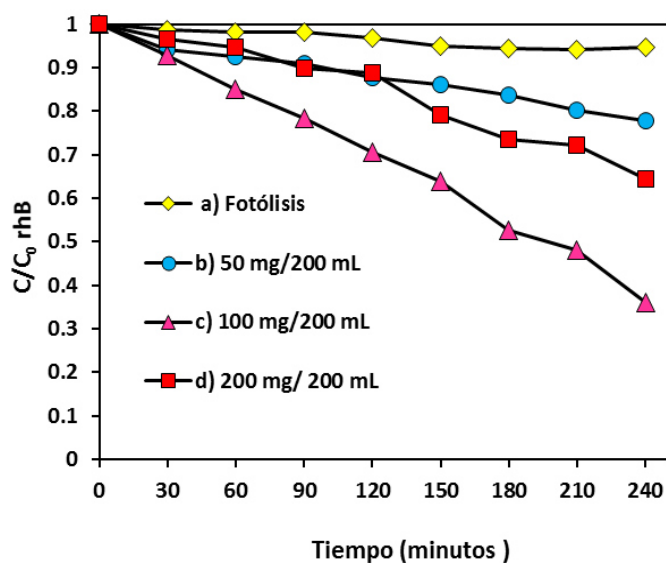


Figura 21.-Degradación de rodamina B (5 ppm) con BaBiO₃: a) Fotólisis, b) 50 mg/200 mL, c) 100 mg/200 mL y d) 200 mg/200 mL.

De los resultados obtenidos, la relación que mostró mayor eficiencia fotocatalítica fue la de 100 mg/200 mL solución, la que será seleccionada para utilizarse en las posteriores pruebas fotocatalíticas. El efecto de mayor eficiencia fotocatalítica que se obtuvo por los 100 mg de fotocatalizador fue atribuido a la mejor dispersión y a la mayor captación de la luz que se logró cuando se utilizaron esas cantidades de material.

3.2.2 Fotodegradación de rhB en solución acuosa con BaBiO₃, obtenidas por estado sólido y molienda mecánica.

La actividad fotocatalítica de los semiconductores de bario fue evaluada en la fotodegradación de rhB, bajo la irradiación de una lámpara de Xenón. La figura 22 ilustra la descomposición fotocatalítica de la rhB con los fotocatalizadores obtenidos por estado sólido y molienda mecánica.

La actividad fotocatalítica de las muestras ES-800, ES-900 presentaron mayor porcentaje de degradación en comparación con el material MM-ES800; los cuales obtuvieron porcentajes de degradación de 63%, 68 % para estado sólido y 26% para el material obtenido por molienda mecánica. Los resultados del bajo porcentaje que obtuvieron los óxidos obtenidos después de la molienda se pueden atribuir a la disminución en el tamaño de partícula que presentaron los materiales después del tratamiento, es decir al disminuir el tamaño de partícula se obtuvo una disminución en la cristalinidad de manera que no existió una

uniformidad en los tamaños de partícula de los materiales, además con los resultados del tamaño de cristalito fue posible corroborar esta modificación en su cristalinidad.

Por otra parte, el material ES-900 presentó un incremento de 5% en el porcentaje de degradación del colorante en estudio. El ligero incremento de la eficiencia fotocatalítica de este material respecto al ES-800 podría atribuirse al aumento de la cristalinidad. Sin embargo, a pesar de que no se observó un cambio significativo en los tamaños de cristalito de estos materiales, el efecto del ligero aumento en la cristalinidad se vio reflejado con el incremento de la actividad fotocatalítica de esta última muestra. De estos resultados se puede concluir que, al incrementar la temperatura de calcinación a 900°C, aumenta el grado de cristalinidad de este material respecto a la muestra ES-800. Este factor favoreció la actividad fotocatalítica de estos materiales, debido a que cuando se tienen materiales con buena cristalinidad presentan menor grado de defectos; por lo tanto, esta propiedad favorece el traslado del par hueco electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así buena actividad de estos materiales [42].

Los resultados de degradación fotocatalítica de rodamina B en disolución acuosa mostraron que la muestra de BaBiO₃ calcinada a 900°C obtuvo el más alto porcentaje de degradación; sin embargo, cuando el material es calcinado a temperaturas superiores de los 900°C comienza a descomponerse, es por ello

que no se realizaron pruebas de degradación con la muestra calcinada a temperaturas por encima de los 900°C.

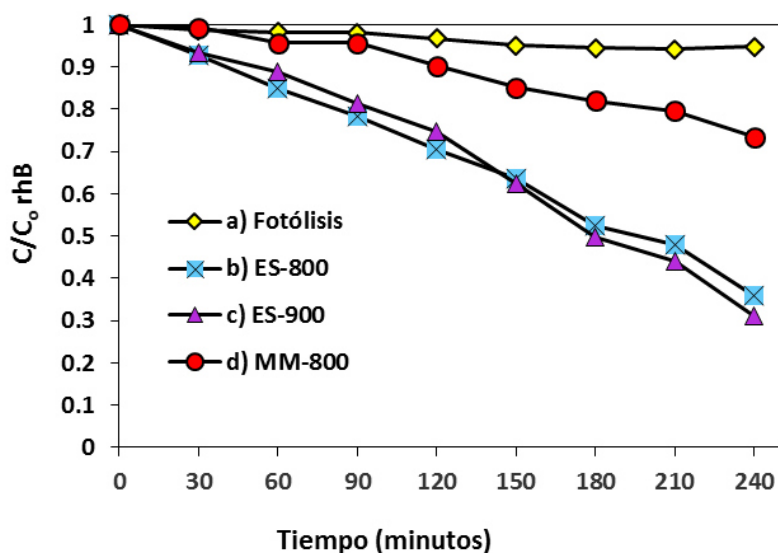


Figura 22.-Degradación de rodamina B (5 ppm) utilizando BaBiO₃ sintetizado por estado sólido: a) 800°C, b) 900°C y d) molienda mecánica a 800°C.

3.2.3- Fotodegradación de rhB en solución acuosa con BaBiO₃ obtenido por el método de hidrotermal.

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por el método de hidrotermal fue evaluada en la degradación de rodamina B, en disolución acuosa, bajo la irradiación de una lámpara de xenón heterocromática.

La figura 23 muestra los porcentajes de degradación de rodamina B después de 240 minutos bajo la irradiación de una lámpara de Xe, utilizando los materiales de HT130, HT150, HT170. La muestra HT 130 alcanzó un porcentaje del 40% de degradación de rodamina B, después de 240 min de exposición de

una lámpara de xenón, mientras que la muestra de HT150 logró un 33% de degradación durante el mismo tiempo de exposición y la muestra de HT 170 obtuvo un porcentaje de degradación del 39%. Por ello se pudo observar que todas las muestras presentan una actividad similar durante la degradación de la rhB, y se decidió seleccionar una de las muestras (HT170) para verificar si el parámetro que tiene mayor influencia en las muestras sintetizadas por hidrotermal es el del tratamiento térmico posterior, el que repercute directamente en la cristalinidad. Para ello, la muestra de HT170 fue tratada térmicamente a 800 °C y utilizada en la degradación de la rhB y los resultados de las pruebas fotocatalíticas con la muestra HT170-800 se muestran en la figura 23, donde se puede observar que esta muestra obtuvo un porcentaje de degradación del 52 % del colorante. De esta manera se pudo corroborar que el parámetro que gobierna la actividad fotocatalítica del BaBiO₃ obtenido por método de hidrotermal es la cristalinidad, similar a lo observado anteriormente por estado sólido, ya que en este caso fue la que mostró mayor actividad fotocatalítica cuando obtuvo un incremento en la cristalinidad.

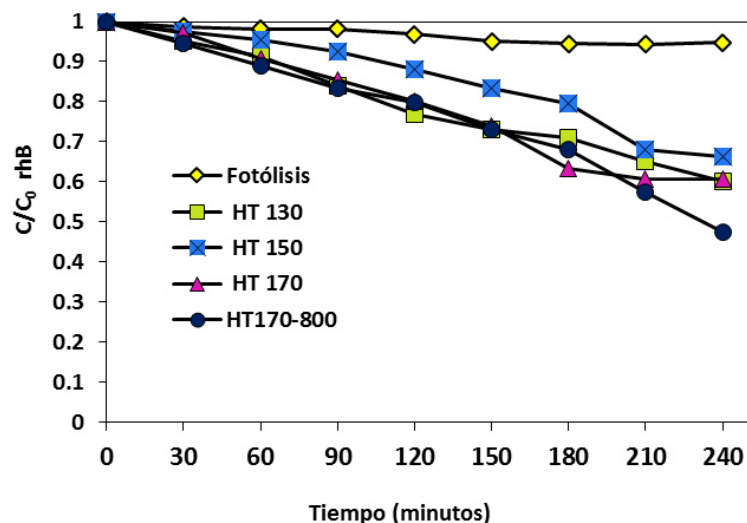


Figura 23.-Degradación de rodamina B (5 ppm) usando BaBiO₃ preparado mediante el método de hidrotermal: a) 130°C, b) 150°C y c) 170°C calcinadas a 700°C y d) muestra calcinada a 800°C.

3.2.4- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media.

El orden de reacción y la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica de la rhB se calcularon asumiendo que la reacción sigue un mecanismo de primer orden. Asimismo, se calculó el tiempo de vida media para cada material. En la tabla 4 se muestran los resultados de las constantes de velocidad aparente, los tiempos de vida media y la correlación de ajuste lineal de los bismutatos de bario preparados por los diferentes métodos de síntesis.

Como fue posible observar, los tiempos de vida media fueron altos; tal es el caso de los materiales obtenidos por estado sólido, donde se obtuvo un valor de 173 minutos y 150 minutos para la muestra calcinada a 800°C y 900°C. En cuanto a los materiales preparados por molienda mecánica, se obtuvo un valor

de 462 minutos. Por otra parte, los valores de vida media para las muestras de HT hidrotermal a 130°C, 150°C y 170°C, calcinadas a 700°C, fueron de 330, 385, 288, y para la muestra HT170, calcinada a 800°C, fue de 238 minutos.

Con base en estos resultados es posible observar que los valores de tiempo de vida media de los materiales obtenidos por los diferentes métodos de síntesis están en función de las temperaturas de calcinación, ya que se observó una disminución del tiempo de vida media cuando las muestras sufrieron un incremento en esta variable. Por lo tanto, las características de cristalinidad influyen en la actividad fotocatalítica de estos materiales, debido a que se logró que las muestras sintetizadas por estado sólido presentaran el menor tiempo de vida media.

Tabla 4.- Constante de velocidad y tiempo de vida media del BaBiO₃ preparado por diferentes métodos de síntesis durante la degradación de rhB

Muestra	Método		rhB		
			k'(min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	r
BaBiO ₃	Estado sólido	800 °C	0.004	173	0.96
		900 °C	0.0046	150	0.92
	Molienda Mecánica		0.0015	462	0.94
	Hidrotermal	130 700°C	0.0021	330	0.99
		150	0.0018	385	0.92
		170	0.0024	288	0.96
		170 800°C	0.0029	238	0.93

3.2.5- Evaluación del grado de estabilidad.

Para obtener el grado de estabilidad de las muestras de BaBiO₃ sintetizadas por estado sólido, se realizaron pruebas repetitivas de degradación fotocatalítica de rodamina B, en disolución acuosa, durante 3 ciclos de trabajo, utilizando el material de BaBiO₃ como fotocatalizador.

Los resultados de la reutilización del fotocatalizador en los 3 ciclos de degradación se muestran en la figura 24, en la que es posible apreciar que existió un ligero incremento en la actividad fotocatalítica de las muestras de BaBiO₃ frente a la degradación de rhB, cuando el material fue reutilizado. En el primer ciclo se logró una degradación de rhB del 63%; para el segundo ciclo fue de 89% y en el tercero, de 94%. Estos resultados permiten asumir que el BaBiO₃ (BS-800) es un material estable, con buena actividad fotocatalítica, reutilizable y apto para ser utilizado como fotocatalizador en la degradación de los colorantes. El aumento en la eficiencia fotocatalítica puede atribuirse a la remoción de compuestos residuales presentes en el material, ya que durante cada ciclo de uso, el material se mantuvo en solución [43].

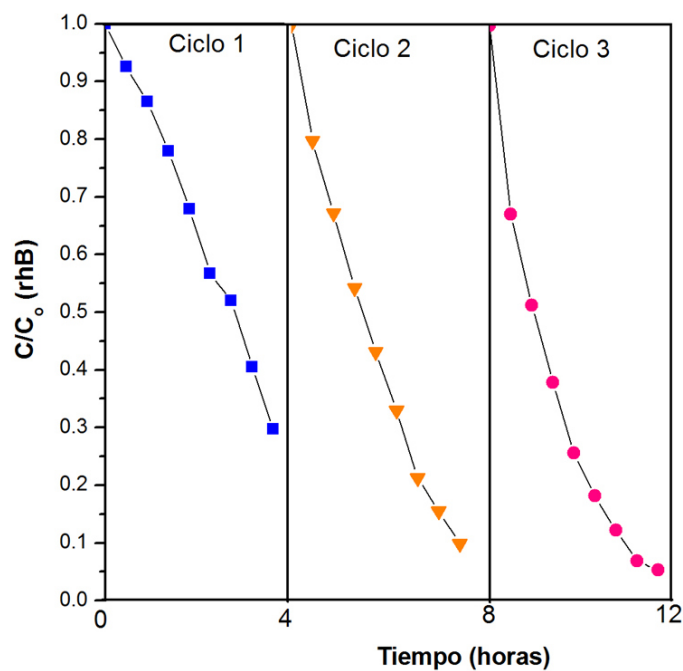


Figura 24.-Pruebas de estabilidad durante 3 ciclos de uso de BaBiO₃ sintetizado por estado sólido a 800 °C en la degradación fotocatalítica de rhB, bajo la irradiación de luz UV y la visible.

3.3.-Caracterización fisicoquímica de los bismutatos de Estroncio.

A continuación se desglosan los resultados obtenidos de la caracterización del bismutato de estroncio sintetizado por estado sólido e hidrotermal y también los resultados de la evaluación de las propiedades fotocatalíticas. Los materiales obtenidos por los diferentes métodos de síntesis presentaron una coloración amarilla.

3.3.1.- Difracción de rayos-X.

El material de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenido por el método de estado sólido a temperaturas de 800°C , 900°C y las muestras con pos-tratamiento de molienda mecánica fueron caracterizadas por difracción de rayos-X en polvos para la determinación de la formación de la fase. En la figura 25 es posible identificar que a $2\theta=24.09$, 28.16 , 28.91 , 28.96 , 29.9 y 42.17° se encuentran las reflexiones características del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ en su forma pura, de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 01-89-1552. Por otro lado, cuando la muestra fue calcinada a 900°C , se observó la formación de una mezcla de fases correspondiente a la fase $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y la segunda fase de SrBi_2O_4 , que fue identificada con la tarjeta JCPDS No 01-085-2493. Estos resultados muestran que a temperaturas por encima de los 800°C es posible obtener el material en forma de mezcla y con temperaturas de calcinación por encima de 900°C , el material comienza a descomponerse. Para las muestras con pos-tratamiento por molienda mecánica es posible observar que la fase sigue presente, pero con un aumento en el ancho de sus picos de difracción, lo que indica que el proceso de molienda mecánica disminuyó el tamaño de partícula del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

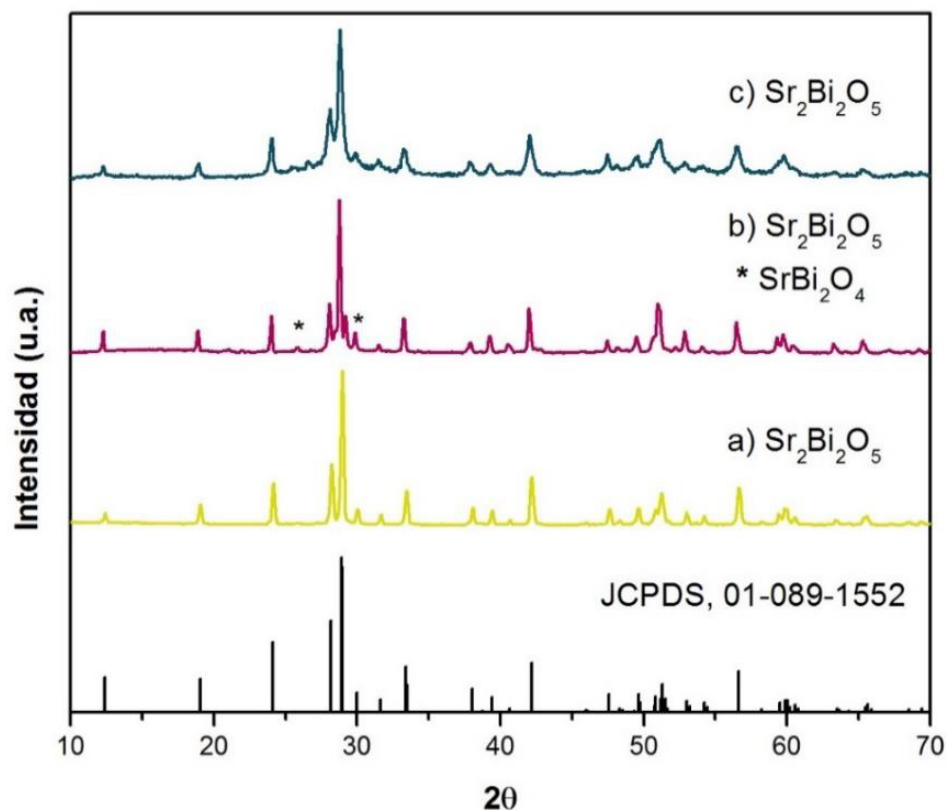


Figura 25.-Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ preparadas por método de estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C y c) molienda mecánica a 800 °C.

En la figura 26 se muestran los patrones de difracción de rayos- X de las muestras obtenidas por hidrotermal a 150°C, con temperatura de calcinación de 700°C y 800°C, donde fue posible identificar una mezcla de fases de este compuesto cuando fue calcinado a 700°C, estando presentes las fases $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y SrBi_2O_4 . También se observaron trazas en una pequeña proporción de una tercera fase, que fue identificada como $\text{Sr}_{2.25}\text{Bi}_{6.75}\text{O}_{12.38}$, de acuerdo con la tarjeta No 00-045-0609. Por otro lado, considerando que la fase de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se encuentra presente con mayor proporción respecto a la tercera fase se decidió incrementar la temperatura de calcinación a esta muestra para observar el efecto

del incremento de la temperatura sobre la cristalinidad del material. A 800°C se obtuvo un material en el cual aparecen los picos más definidos, donde la fase principal corresponde a $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, adicionalmente se observó la presencia de la fase de SrBi_2O_4 con menor proporción y pequeñas trazas de una tercera fase correspondientes a la $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{O}_{14}$. Debido a que en la muestra calcinada a 800 °C aparece la fase de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ como fase mayoritaria en relación con la fase de SrBi_2O_4 se decidió llevar a cabo la caracterización completa y utilizar ambas muestras en las pruebas fotocatalíticas para observar el efecto de las fases adicionales en actividad fotocatalítica del material.

De acuerdo a los resultados obtenidos es posible notar que solo con el método de estado sólido fue posible sintetizar de forma pura las fases de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, esto posiblemente pueda ser atribuido a que el material comienza a perder estabilidad a altas temperaturas, por lo que tiene a realizar una transición de fases [44].

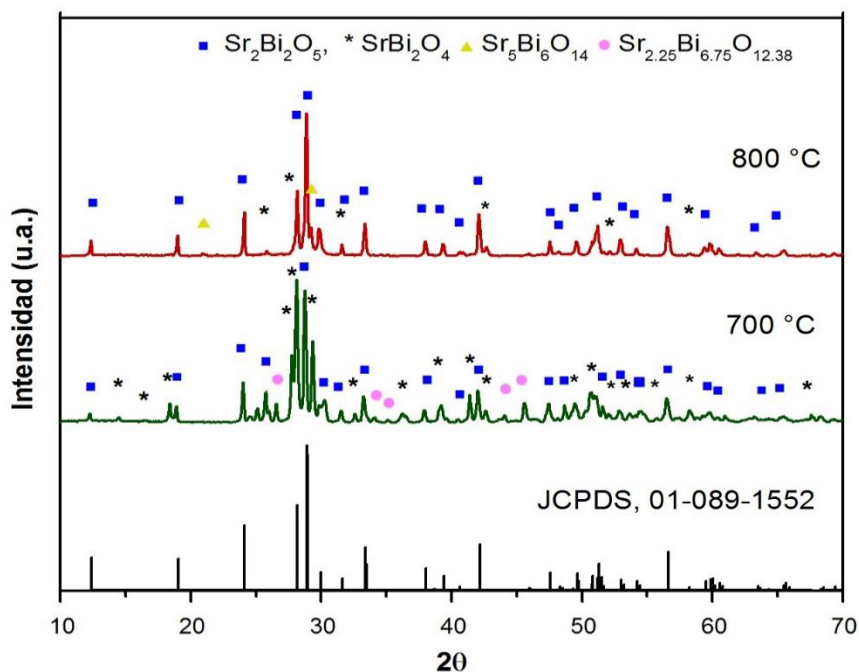


Figura 26.-Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, preparadas por método de hidrotermal a) 700°C y b) 800°C.

3.3.2.-Determinación del tamaño de cristalito.

La determinación del tamaño de cristalito de los óxidos de estroncio obtenidos por los diferentes métodos de síntesis se calculó utilizando la ecuación de Scherrer, mediante los datos obtenidos de los difractogramas de rayos-X.

En la tabla 5 se muestran los tamaños de cristalito de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, obtenidos por los diferentes métodos de síntesis. El tamaño de cristalito del material sintetizado por estados sólido y con el pos-tratamiento por molienda fue de 41-44 nm. Por otro lado, mediante la ecuación de Scherrer en la medición de los tamaños de cristal fue posible corroborar que existió un ligero aumento en

el tamaño de cristal, observando tamaños de cristal de 41 nm para la muestra calcinada a 800°C y 44 nm para la muestra a 900°C, mientras que en las muestras obtenidas molienda mecánica se obtuvieron un tamaños de cristal de 24 nm, este último resultado indica que el material se encuentra menos cristalino debido a una disminución del tamaño de partícula al realizar el proceso de molienda mecánica.

En las muestras por hidrotermal los tamaños de cristal fueron de 38 y 50 nm mostrando una vez más el efecto del aumento del tamaño de cristal con el incremento de la temperatura de calcinación. De acuerdo con estos resultados, la muestra SrH800 obtuvo mayor grado de cristalinidad, aun a pesar de estar como mezcla de fases. Es importante señalar que las muestras de Estroncio obtenidas como mezcla de fases se estudiaron para conocer el efecto de las fases adicionales en la actividad fotocatalítica del material.

En términos generales, para los bismutatos de estroncio sintetizados mediante estado sólido, con temperaturas de 800 y 900°C, los tamaños de cristal fueron similares; sin embargo mostraron un ligero aumento al incrementar la temperatura de calcinación a 900°C. Con base en los resultados mostrados en este estudio, es posible corroborar que, efectivamente, la cristalinidad aumenta al aumentar las temperaturas de calcinación, favoreciendo esta característica al material por estado sólido, calcinada a 900°C.

Tabla 5.- Tamaño de cristal de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, preparado por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			Tamaño de cristal (nm)
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Estado sólido	800 °C		41
		900 °C		44
	Molienda Mecánica			24
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Hidrotermal	150	700 °C (fases adicionales)	38
			800°C (fases adicionales)	50

3.3.3- Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido.

Las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenidas por estado sólido con temperaturas de calcinación de 800°C, 900°C y la muestra pos-tratamiento de molienda mecánica fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer sus características morfológicas.

La figura 27 muestra las imágenes de MEB del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenido por estado sólido con temperaturas de calcinación de 800°C, 900°C y las muestras con pos-tratamiento por molienda mecánica. En la figura 27a se observa que el material sintetizado por estado sólido, calcinado a 800°C, presenta una morfología de partículas irregulares, observándose una superficie rugosa que

posiblemente se deba al método de síntesis por el que se obtuvo el material. En cuanto a la muestra calcinada a 900 °C, en la figura 27b se observa que el material conserva la misma morfología de superficie rugosa y con un tamaño de partícula alrededor de 6 μm, pero también se observa un apilamiento de muchas capas. Por otro lado, en la figura 27c se pueden apreciar las micrografías de las muestras obtenidas por molienda mecánica, donde es posible notar que las muestras presentaron una morfología de partículas irregulares con distribución uniforme.

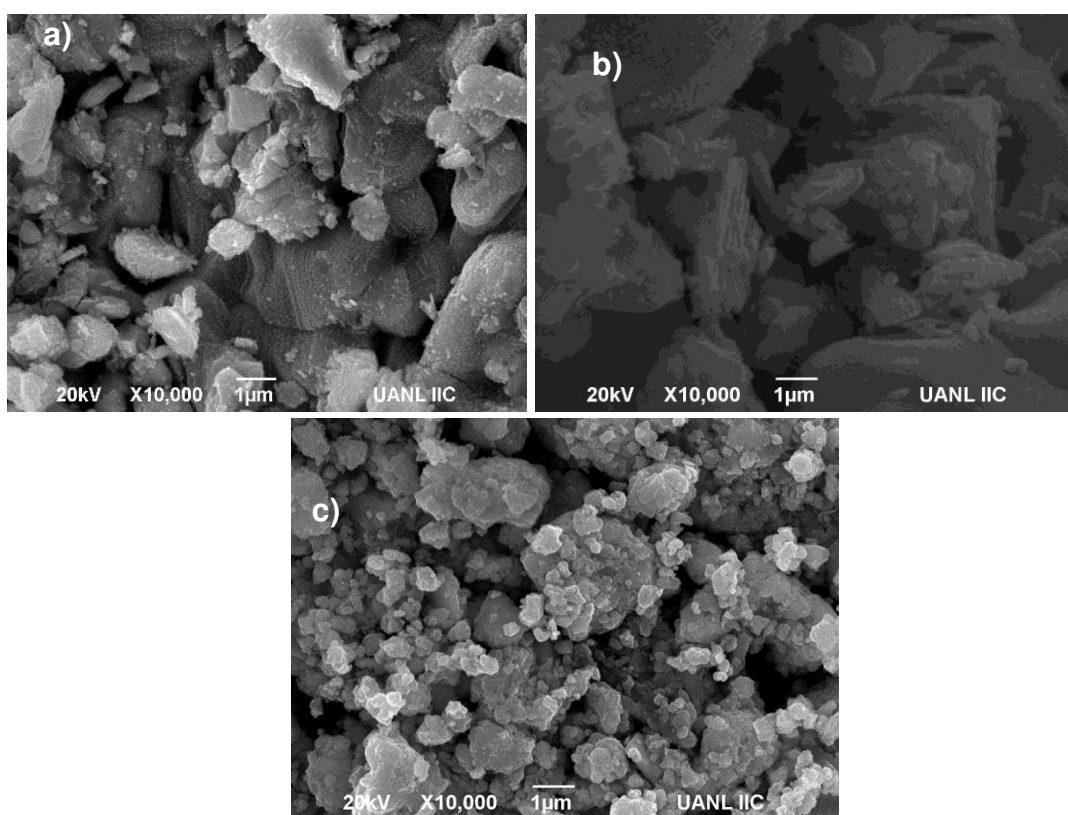


Figura 27.-Imágenes de MEB de las muestras de Sr₂Bi₂O₅, preparadas por los métodos de estado sólido: a) 800 °C y b) 900 °C y c) molienda mecánica a 800 °C.

Con base en los resultados observados en las muestras de estado sólido, es posible concluir que las muestras presentaron pequeños cambios en la morfología cuando fueron se aumentó la temperatura de calcinación, ya que fue posible observar partículas irregulares y rugosas para las muestras calcinadas a 800°C, mientras que cuando las muestras fueron calcinadas a 900°C las partículas comenzaron a formar apilamiento de capas, y junto con esto, los materiales también presentaron diferentes tamaños de partícula, de acuerdo con el pos-tratamiento utilizado.

En la figura 28 se muestran las micrografías de los materiales de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenidos por el método de hidrotermal, a temperaturas de calcinación de 700°C y 800 °C. En la figura 28a se aprecia la micrografía de la muestra calcinada a 700°C, donde se observa el material con una morfología de fibras con distribución irregular y tamaño de partícula de alrededor de 1µm. En la figura 28b se observa que las muestras calcinadas a 800°C tienden a formar una morfología irregular, con un apilamiento de capas, lo cual las hace semejante a las muestras obtenidas por estado sólido, que mostraron apilamiento de capas, a medida que se aumentaba la temperaturas de calcinación.

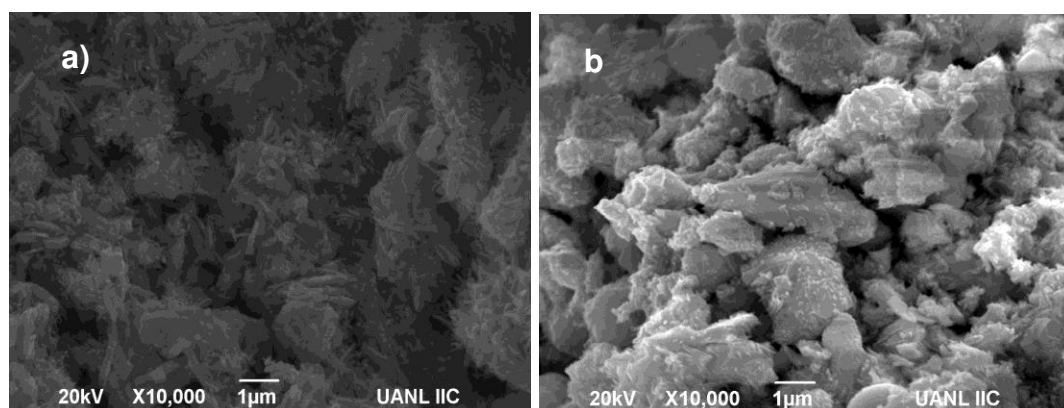


Figura 28.-Imágenes de MEB de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ preparadas los métodos de hidrotermal a) 700°C y b) 800°C.

Con base en los resultados obtenidos, es posible notar que el método de síntesis logra una modificación morfológica en los materiales, ya que se observaron diferentes morfologías: desde superficies rugosas para el estado sólido, hasta superficies compuestas por fibras y apilamientos de capas para el método hidrotermal. Este último resultado podría atribuirse a que el material se encuentra como mezcla de fases.

3.3.4.- Cálculo de energía de banda prohibida (E_g).

Los valores de energía de banda prohibida de los bismutatos de estroncio se determinaron mediante el método de espectroscopía de reflectancia difusa.

La figura 29 muestra los espectros de absorción de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenidas por los métodos de: estado sólido calcinados a 800 y 900 °C, y molienda mecánica e hidrotermal, donde se puede apreciar que las muestras

sintetizadas por estado sólido presentan absorción por debajo de 408 nm y las muestras con pos-tratamiento e hidrotérmico presentaron valores de absorción debajo de 432 nm. Estos resultados muestran que los materiales son capaces de absorber en la región de la luz visible, lo cual indica que estos materiales pueden aprovechar eficientemente un amplio intervalo de la luz visible del espectro electromagnético. También es importante mencionar que la mayoría de los materiales no presentaron modificación alguna de los valores de energía de banda prohibida, ya que se encuentran dentro del intervalo reportado en la bibliografía de 2.8- 3.1 eV []. Una vez obtenidos los espectros de absorción, se procedió a determinar los valores de E_g de los materiales sintetizados y estos resultados se resumen en la Tabla 6.

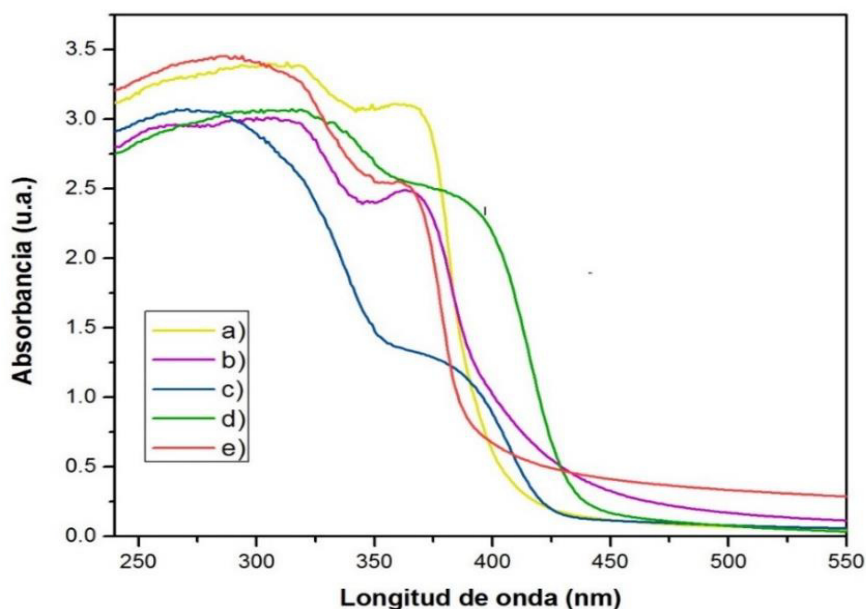


Figura 29.-Espectro de absorción de UV/Vis de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ preparadas por método de estado sólido: a) 800 °C, b) 900 °C, c) molienda mecánica a 800 °C, e hidrotérmico d) 700 °C y e) 800 °C.

Tabla 6.- Valores de energía de banda prohibida de Sr₂Bi₂O₅ preparado por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			E _g , (eV)
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Estado sólido		800 °C	3
			900 °C	3
	Molienda mecánica			2.9
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Hidrotermal	150	700 °C	2.8
			(fases adicionales)	
			800 °C	3.1
			(fases adicionales)	

3.3.5.-Determinación de las propiedades superficiales por el método BET

Los valores del área superficial de las muestras de Sr₂Bi₂O₅ obtenidos por los métodos de estado sólido e hidrotermal se determinaron mediante el método BET. Los valores del área superficial de las muestras obtenidas por estado sólido fueron menores que 5 m²g⁻¹, lo cual concuerda con los resultados del tamaño de cristal, que corrobora que, a mayor cristalinidad, se espera obtener áreas superficiales relativamente pequeñas; mientras que con las muestras obtenidas del pos-tratamiento de molienda mecánica se observó que las muestras mostraron un aumento en el área superficial de 15.17 m²·g⁻¹, este resultado confirma que con el proceso de molienda mecánica fue posible aumentar el área superficial. Por otro lado las muestras sintetizadas por hidrotermal presentaron valores de áreas superficial menor a 8.0 m²/ g⁻¹.

Los valores del área superficial de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenida por los métodos descritos se resumen en la tabla 7.

Tabla 7.- Resultados del área superficial de los $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$
$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	Estado sólido		800 °C	1.06
			900 °C	4.70
	Molienda Mecánica			15.17
$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	Hidrotermal	150°C	700 °C (Fases adicionales)	6.2
			800 °C (Fases adicionales)	8.2

3.4.- Pruebas fotocatalíticas con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$

3.4.1.-Efecto de la cantidad de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

Se realizaron pruebas fotocatalíticas utilizando las muestras de SrS800, y variando la relación de fotocatalizador /solución, con el fin de encontrar la mejor relación de las pruebas fotocatalíticas de degradación de rodamina B.

En la figura 30 se muestra que, al disminuir la cantidad de fotocatalizador de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (200, 100, 50 mg/ 200 mL, se presenta la mejor actividad fotocatalítica de la rodamina B, obteniendo porcentajes de degradación de 18, 23 y 33%. Por lo tanto, la cantidad adecuada para usarse en las posteriores pruebas

de degradación de rhB con el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ es de 50mg/200mL de solución. La alta eficiencia fotocatalítica que presentó esta relación de fotocatalizador /solución se atribuyó al efecto de la luz sobre la dispersión, ya que con esas cantidades de fotocatalizador se tiene una buena dispersión de la luz en la solución, de manera que se asegura la absorción eficiente de los fotones fotogenerados [23].

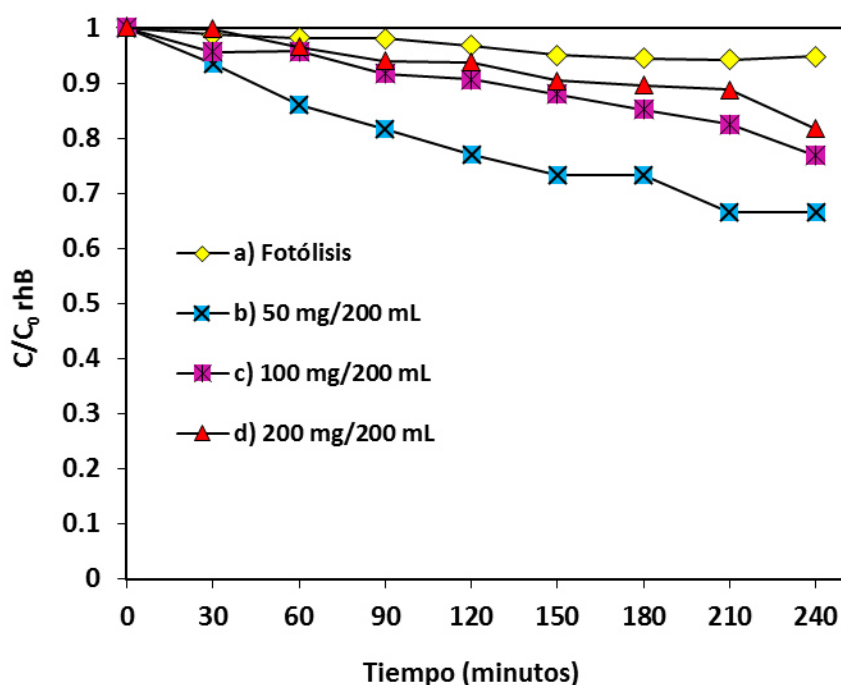


Figura 30.-Degradación de rodamina B (5 ppm) con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$: a) Fotólisis, b) 50 mg /200 mL, c) 100 mg /200 mL y d) 200 mg/200 mL.

3.4.2.-Fotodegradación de rhB en solución acuosa, con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenido por estado sólido y por molienda mecánica.

La actividad fotocatalítica de los materiales de estroncio sintetizados por estado sólido y calcinados a 800°C y 900°C, y por molienda mecánica se evaluó en la degradación de rhB, bajo la irradiación de una lámpara de xenón.

La figura 31 muestra el seguimiento de la fotodegradación del colorante rhB con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, obtenido por el método de estado sólido, en el que es posible identificar que existe una disminución de concentración de la rhB, a medida que aumenta el tiempo de irradiación. Las muestras sintetizadas por estado sólido calcinadas a 800°C mostraron porcentajes de degradación fotocatalítica de la rhB de 33 % y las muestras de SrS900 alcanzaron porcentajes de degradación de 44 %. Por otra parte, la muestra obtenida por molienda mecánica obtuvo porcentajes de degradación del 28 %. El bajo porcentaje de degradación para esta última muestra puede atribuirse a que tiene menor grado de cristalinidad debido a la molienda mecánica que se le realizó a este material.

Estos resultados indican que la muestra SrS900 calcinada a 900°C obtuvo una mejora en la eficiencia fotocatalítica, debido a que es la muestra que presentó la más alta cristalinidad. Estos resultados permiten corroborar que la actividad fotocatalítica para este material está en función de la cristalinidad, debido a que mediante el cálculo de tamaño de cristalito por la ecuación de Scherrer fue posible observar que con el incremento de la cristalinidad del material provoca

una disminución de defectos en la estructura, lo cual favorece la movilidad de los electrones, logrando con este factor un incremento en su actividad fotocatalítica.

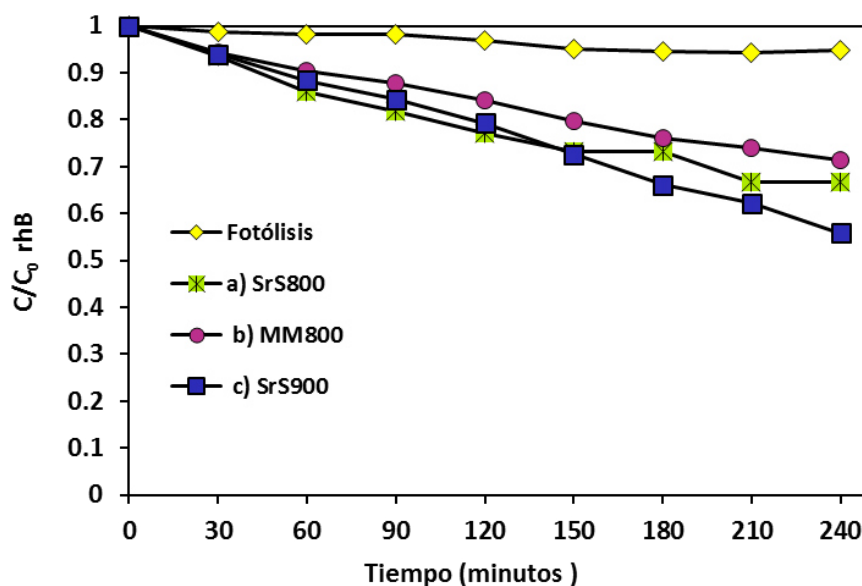


Figura 31.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por estado sólido a) 800 °C, b) 900°C y c) molienda mecánica.

3.4.3.-Fotodegradación de rhB en solución acuosa, con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenido por método de hidrotermal.

Los materiales obtenidos por método de hidrotermal se evaluaron en la degradación fotocatalítica de la rodamina B en solución acuosa, con el propósito de conocer el potencial fotocatalítico que presentan estos materiales en la degradación de colorantes orgánicos y los resultados de la fotodegradación se muestran a continuación.

La figura 32 muestra la actividad fotocatalítica de degradación de la rodamina B de las muestras obtenidas por hidrotermal, a temperaturas de calcinación de 700°C y 800°C; donde es posible observar que existe una disminución de la concentración inicial del colorante, a medida que se incrementa el tiempo de irradiación. La actividad fotocatalítica que mostraron las muestras calcinadas a 700 y 800°C fue de 26% y 35% respectivamente. Como es posible notar, ambas muestras mostraron actividad fotocatalítica en la degradación del colorante; sin embargo, la muestra calcinada a 800°C presentó la mayor eficiencia, comparada con la muestra calcinada a 700°C. El aumento en la eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante podría atribuirse a que el material calcinado a 800°C se encuentra más cristalino, lo cual puede corroborarse con los resultados del tamaño de cristalito, donde reveló que la muestra calcinada a 800°C tiene un tamaño de cristalito de 50 nm.

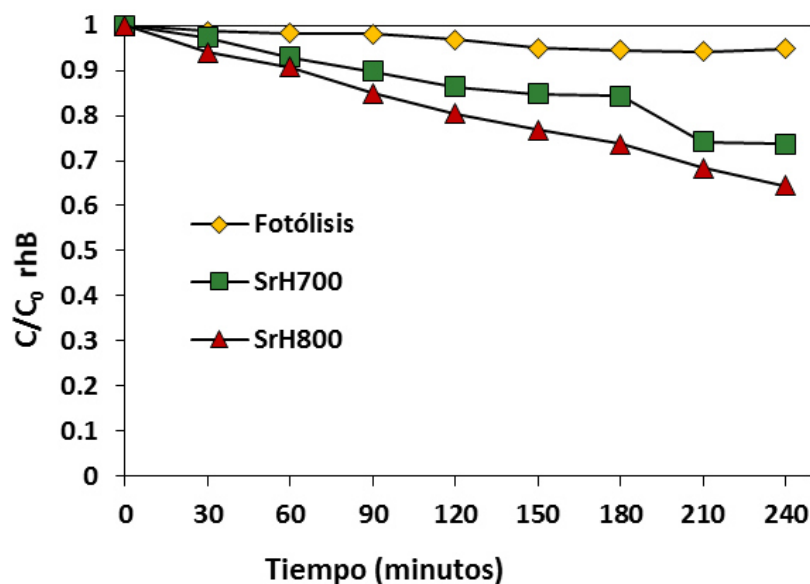


Figura 32.- Degradación de rodamina B (5 ppm) con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por hidrotermal a) Fotólisis b) 700°C, y c) 800°C.

3.4.4.- Cálculo de la constante de velocidad y el tiempo de vida media.

Las constantes de velocidad aparente y el tiempo de vida media de la fotodegradación de la rodamina B utilizando $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenido por diferentes métodos de síntesis fueron calculados asumiendo que la reacción sigue un mecanismo de primer orden y los valores se muestran en la tabla 8. Por definición, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se define como el tiempo requerido para que la concentración del colorante disminuya a la mitad de su valor inicial.

Tabla 8.- Parámetros cinéticos de la degradación de rhB,, usando $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, preparado por diferentes métodos de síntesis.

Muestra	Método			rhB		
				k'(min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	r
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Estado sólido		800°C	0.0017	407	0.96
			900°C	0.0024	288	0.98
	Molienda Mecánica			0.0014	495	0.99
Sr ₂ Bi ₂ O ₅	Hidrotermal	150	700 °C (Fases adicionales)	0.0013	533	0.94
			800 °C (Fases adicionales)	0.0018	385	0.99

Como se puede observar, los tiempos de vida media obtenidos por los materiales por estado sólido están en función de las temperaturas de calcinación, ya que cuando los materiales sufrieron un incremento en la temperatura de calcinación, se observó una drástica disminución del tiempo de vida media, mostrando con ello los tiempos más bajos de 288 minutos para estado sólido, mientras que las muestras sintetizada por hidrotermal, a pesar de estar como mezcla de fases, también se observó una disminución del tiempo de vida media cuando fueron calcinadas a 800°C. Este factor puede estar relacionado con las características de cristalinidad que adquirieron los materiales al ser calcinados a 900°C para estado sólido y 800°C por hidrotermal. Por lo tanto, la cristalinidad es el factor que gobierna en las propiedades fotocatalíticas para estos materiales y eso puede corroborarse con los resultados de la cristalinidad de los materiales obtenidos por la ecuación de Scherrer.

En términos generales, para los bismutatos de estroncio y de bario ocurre un mismo patrón de los tiempos de vida media, en función del incremento de la temperatura, ya que los materiales más cristalinos fueron los que mostraron el menor tiempo de vida media, favoreciendo esta característica al BaBiO_3 , que mostró un tiempo de 150 minutos.

3.4.5.- Evaluación del grado de estabilidad

Para evaluar la estabilidad de los materiales sintetizados por estado sólido se realizaron 3 experimentos consecutivos de degradación de la rhB, utilizando como fotocatalizador las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ calcinado a 800 °C.

La figura 33 muestra los resultados, donde se puede observar que no existió una disminución significativa de la actividad fotocatalítica cuando el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se usó después de 3 ciclos de trabajo. Esto demuestra que el material es estable y también conserva sus características fotocatalíticas durante su reuso.

La buena estabilidad del material y el incremento de la actividad fotocatalítica podrían atribuirse a que existió una remoción de compuestos residuales presentes en el material después del primer ciclo. Este factor se encuentra ayudando su actividad fotocatalítica [43].

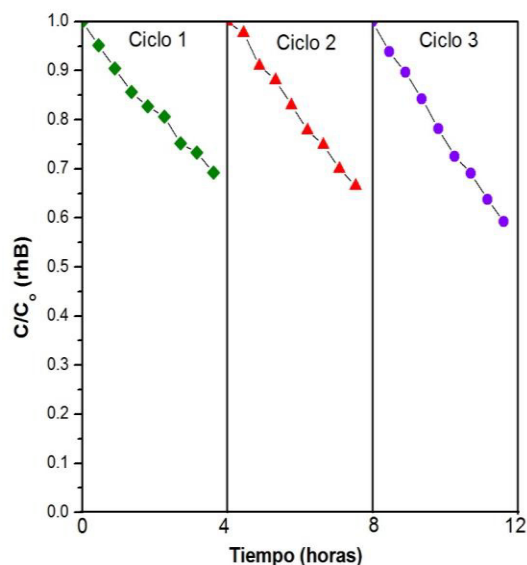


Figura 33.-Pruebas de estabilidad durante 3 ciclos de uso de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por estado sólido, a 800°C , en la degradación fotocatalítica de rhB, bajo irradiación de una lámpara de xenón.

3.5.- Procesos para el seguimiento de degradación fotocatalítica de la rodamina B.

Para dar secuencia a la degradación de la rodamina B y conocer con más profundidad la vía por la que se llega a degradar este compuesto, se realizaron estudios complementarios.

Se realizó análisis de carbono orgánico total (COT), para conocer el grado de mineralización del colorante y verificar la descomposición de la molécula, así como también se realizó el monitoreo de la evolución de los espectros de absorción de la rhB para conocer su mecanismo de degradación. Además se llevó a cabo un estudio para determinar el proceso que se está llevando a cabo

durante la degradación de la rhB, que puede ser el proceso de fotosensitización y/o el proceso de fotocatálisis.

3.5.1 Curso de degradación fotocatalítica de rodamina B bajo irradiación de una lámpara de xenón.

Para conocer en detalle el curso que sigue la fotodegradación de la rhB y determinar el grado de descomposición del colorante, se llevó a cabo el seguimiento de la evolución de los cambios espectrales de la rhB durante el proceso de degradación por acción de los bismutatos. Debido a que en función de la información proporcionada por los espectros de absorción de la degradación de la rhB y basándonos en los reportes en la bibliografía, es posible proponer el mecanismo de degradación del colorante. De acuerdo con estudios que se han llevado a cabo para conocer la vía que sigue la degradación de la rhB, el proceso de degradación del colorante puede ocurrir mediante 2 mecanismos competitivos, los que se describen a continuación.

1.- El proceso de la degradación del colorante puede ocurrir por una de-etilación [44].

Una de-etilación sucesiva produce un desplazamiento en las bandas de absorción de la rhB hacia longitudes de onda cortas y posteriormente comienzan a formarse los intermediarios como se observa en la Figura 34.

De acuerdo con trabajos reportados[45],[46] el primer paso se lleva a cabo con una decoloración del colorante, ocasionada por la pérdida de los grupos etilo; en seguida se lleva a cabo un desplazamiento de las bandas de absorción de la rhB hacia longitudes de onda menores. La pérdida de los grupos etilo ocurrida en el primer paso da paso a la formación de los grupos intermediarios.

En el proceso de la de-etilación se encuentra la formación de intermediarios identificados como, N, N-dietil-rodamina (DR), N-etilrodamina (ER), rodamina (R) hasta llegar a la mineralización.

2.-Rompimiento directo a los anillos aromáticos [47].

El proceso comienza por el ataque de los radicales OH^\bullet al anillo aromático, lo que conduce a una degradación de la rhB y provoca una disminución en las bandas de absorción sin mostrarse posibles desplazamientos de las mismas.

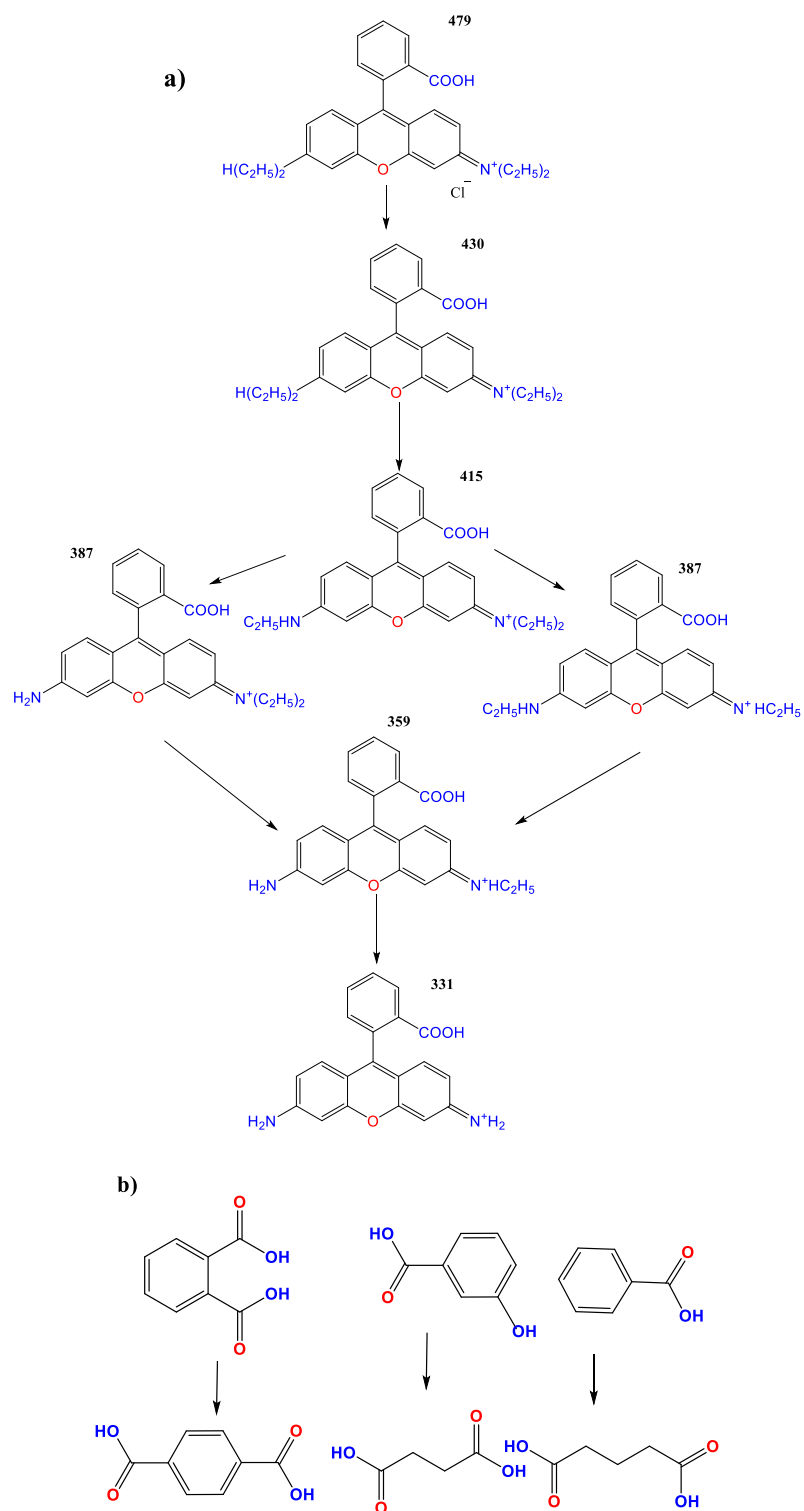


Figura 34.-Estructura molecular de rhB y de algunos subproductos intermedios del proceso de fotodegradación a) de-etilación y b) ataque directo al anillo aromático.

a)- Evolución de los espectros de absorción de la disolución de rhB durante el proceso de fotodegradación con BaBiO_3 .

La evolución de los espectros de absorción durante la degradación de la rhB por la acción del semiconductor de BaBiO_3 se muestra en la figura 35. Ahí se puede notar que la irradiación de la lámpara de xenon sobre la dispersión BaBiO_3 -rhB, produce una disminución gradual de las bandas de absorción de la rhB, seguida de un ligero desplazamiento de la misma hacia longitud 549 nm, después de transcurrir 240 minutos, lo que interpreta el comportamiento de las curvas de absorción y con base en reportes encontrados en la bibliografía el mecanismo predominante en este curso de degradación de la rhB se apeg a una destilación.

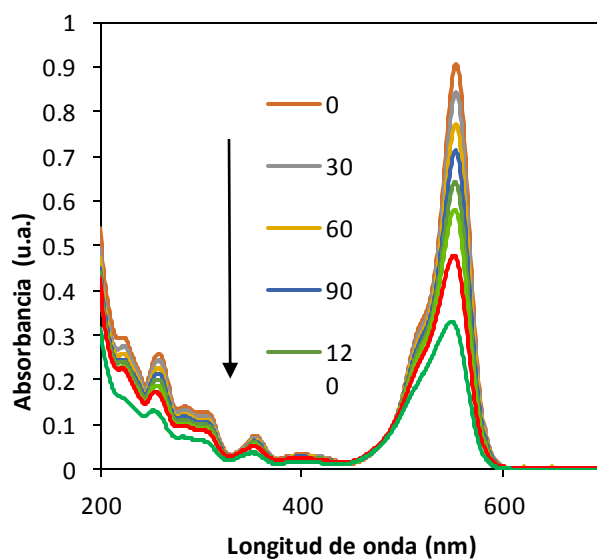


Figura 35.-Cambios del espectro de absorción de la solución de rhB (5 ppm) durante su degradación con partículas de BaBiO_3 como fotocatalizador obtenido por método de estado sólido

b) Evolución de los espectros de absorción de la disolución de rhB durante el proceso de fotodegradación con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

En la figura 36 se muestran los espectros de absorción del proceso de degradación de la rhB, utilizando como fotocatalizador el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, donde es posible observar una disminución gradual de las bandas de adsorción, lo que muestra que se está llevando a cabo la degradación de la rhB. De acuerdo con los reportes que se han encontrado en la bibliografía, la degradación del colorante se está llevando a cabo por un ataque directo al anillo aromático. Sin embargo para conocer detalladamente los mecanismos por los cuales está operando el bismutato de estroncio es recomendable realizar más pruebas donde se tengan degradaciones más eficientes que las obtenidas en este trabajo.

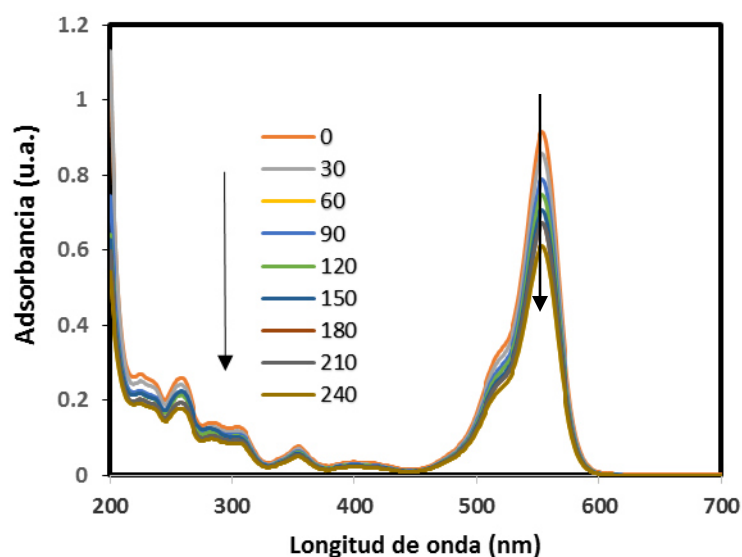


Figura 36.-Cambios del espectro de absorción de una solución 5 mg/L de rhB durante la degradación con partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ como fotocatalizador.

Con base en la información obtenida de la evolución de los espectros de absorción en la degradación fotocatalítica de la rodamina B con ambos materiales, es posible observar que ambos materiales siguen un camino distinto, lo cual podría aseverar que en cada proceso fotocatalítico con cada material se forman diferentes subproductos, tanto para la de-etilación como en el ataque directo al anillo aromático.

3.5.2.-Pruebas de mineralización mediante COT de BaBiO₃ y Sr₂Bi₂O₅.

Para obtener el grado de mineralización alcanzado en el proceso de degradación de la rhB en solución acuosa, se desarrolló el procedimiento descrito en la sección de “Determinación del grado de mineralización de carbono orgánico total” del capítulo 2. Para la realización de esta prueba se utilizaron las muestras de BaBiO₃ y de Sr₂Bi₂O₅ sintetizadas por estado sólido, calcinadas a 800 °C.

En los estudios de mineralización se utilizaron 100 mg de la muestra de BaBiO₃ y 50 mg de la muestra de Sr₂Bi₂O₅, en 200 mL de solución de rhB, a una concentración de 50 mg/ L. La utilización de altas concentraciones del colorante fue por motivo de reducir el error experimental en el análisis, ya que trabajar con concentraciones bajas podría ocasionar errores en la precisión de los resultados.

En la figura 37 se muestra la mineralización de la rhB en presencia de las muestras de BaBiO₃ y de Sr₂Bi₂O₅. Ahí es posible observar que después de haber transcurrido 96 horas bajo irradiación con una lámpara de xenón fue posible

alcanzar una mineralización del 43% utilizando BaBiO_3 , mientras que la muestra de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ logró mineralizar un porcentaje de 73% bajo las mismas condiciones de degradación. Los resultados confirman que está ocurriendo una mineralización mediante el uso de los bismutatos de estroncio y de bario. En general, se puede apreciar que el bismutato de estroncio presentó el porcentaje más alto de mineralización de la rhB, comparado con el BaBiO_3 , el alto porcentaje obtenido podría atribuirse a que la fotodegradación sigue el camino del ataque directo al anillo aromático, que se encuentra formando intermediarios más sencillos de degradar, mientras que con el BaBiO_3 ocurre el caso contrario [44].

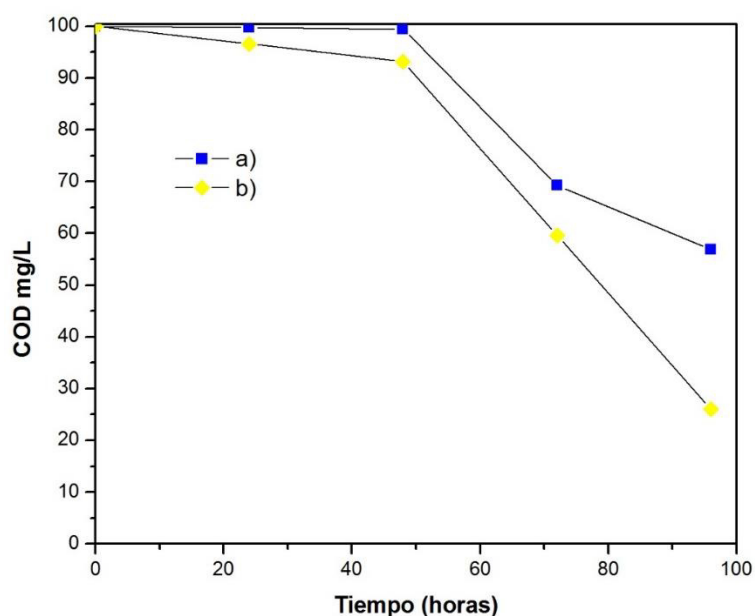


Figura 37.-Mineralización de la rhB en disolución acuosa, bajo irradiación de luz UV y visible en presencia de partículas de a) BaBiO_3 y b) $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ como fotocatalizadores.

3.5.3.- Posibles mecanismos de reacción de fotodegradación de la rodamina B con $Sr_2Bi_2O_5$ y $BaBiO_3$.

La degradación de un colorante por irradiación de la luz puede ocurrir mediante 2 mecanismos: a) el proceso de fotosensitización, donde la irradiación de la luz excita un electrón del colorante y éste es inyectado a la banda de conducción del semiconductor, b) por una verdadera fotocatalisis heterogénea, donde la irradiación de la luz provoca la promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor y se generan huecos, los que se encargan de realizar la oxidación del colorante [48].

De acuerdo con la estructura molecular, la rodamina B puede absorber la luz visible en el intervalo de 470-600 nm y este efecto se atribuye al estado basal y el estado excitado del colorante [49], por lo cual la molécula sufre transiciones energéticas de enlaces $\pi-\pi^*$ y, en consecuencia, puede realizar procesos de fotosensitización. En este sentido, la energía que provee la lámpara de Xe es suficiente para permitir que se lleve a cabo el proceso de fotosensitización durante la fotodegradación de la rhB con los bismutatos sintetizados. Por lo tanto, para conocer cuál es el mecanismo predominante durante la degradación fotocatalítica de la rodamina B se realizaron experimentos bajo irradiación de luz UV (365 nm). Por consiguiente antes de presentar los resultados realizados bajo estas condiciones experimentales se detallará a continuación cada uno de estos procesos (fotocatálisis y fotosensitización):

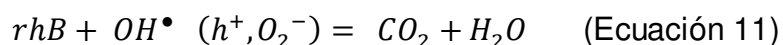
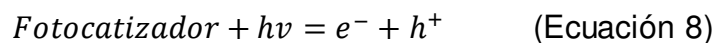
a) Mecanismo de degradación de colorantes mediante procesos de fotocatalisis en solución acuosa.

La fotocatalisis heterogénea está basada en la generación de radicales hidroxilo altamente reactivos, como consecuencia de la irradiación de luz UV y/o visible, de las partículas semiconductoras de BaBiO₃ y de Sr₂Bi₂O₅. Cuando el semiconductor es irradiado por una onda electromagnética genera el efecto fotoeléctrico de excitación en el que la energía de los fotones ($h\nu$) es absorbida por los electrones presentes de la banda de valencia (BV) provocando un salto energético hacia la banda superior, lo cual corresponde a la banda de conducción (BC). Este proceso lleva a la aparición de espacios antes ocupados por los electrones en la BV, formándose de esta manera par hueco-electrón (ecuación 8). Los pares hueco-electrón son capaces de producir una serie de reacciones redox.

Los electrones foto-excitados realizan etapas reductivas donde el colorante o los agentes aceptores de electrones como el O₂ adsorbido se pueden reducir produciendo con ello el radical O₂•⁻. (Ecuación 9). Por otro lado, los huecos fotogenerados dan inicio a etapas de oxidación, donde son capaces de oxidar a las moléculas orgánicas o pueden reaccionar con especies como el agua o el ion OH⁻ para generar el radical OH• (Ecuación 10).

De esta manera, una vez formados los radicales OH• y O₂•⁻ junto con los huecos producidos, es posible que se lleve a cabo el proceso de degradación de

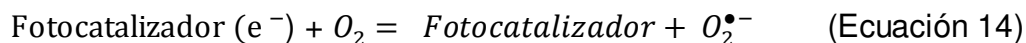
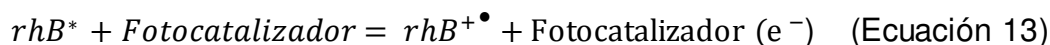
la molécula colorante de rhB, para obtener finalmente como producto el CO₂ y H₂O junto con algunos ácidos minerales (Ecuación 11).



b) Mecanismo de degradación de colorantes mediante procesos de fotosensitización.

En el proceso de fotocátalisis, el colorante que absorbe la luz es conocido como sensibilizador. Este efecto se debe a que en su estructura tiene grupos cromóforos que son capaces de absorber radiación visible. Por lo tanto, durante el desarrollo de una degradación fotocatalítica el sensibilizador es absorbido en la superficie de las partículas semiconductoras; posteriormente, las moléculas de colorante absorben la irradiación de la luz visible mediante la absorción de un fotón (Ecuación 12), que genera transiciones energéticas entre sus enlaces π y π^* , llevando con ello a la transferencia de electrones de la molécula excitada a la banda de conducción del semiconductor (Ecuación 13) y posteriormente reacciona con O₂ para formar el radical O₂^{-•} y participar en la degradación de rhB

(Ecuación 14) y una vez formados los radicales, llevar cabo la degradación del colorante (Ecuación 15).



A continuación se muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas de degradación de rodamina B bajo irradiación de luz UV (365 nm), utilizando el BaBiO₃, que se muestran en la figura 38.

Esos resultados muestran que cuando la solución rhB/BaBiO₃ fue irradiada con la lámpara de xenón fue posible obtener un porcentaje de disminución de concentración del colorante de 63 % después de 240 minutos, mientras que cuando se llevó a cabo el experimento bajo el mismo tiempo, usando la luz UV, se observó una disminución de 36 % de la concentración inicial.

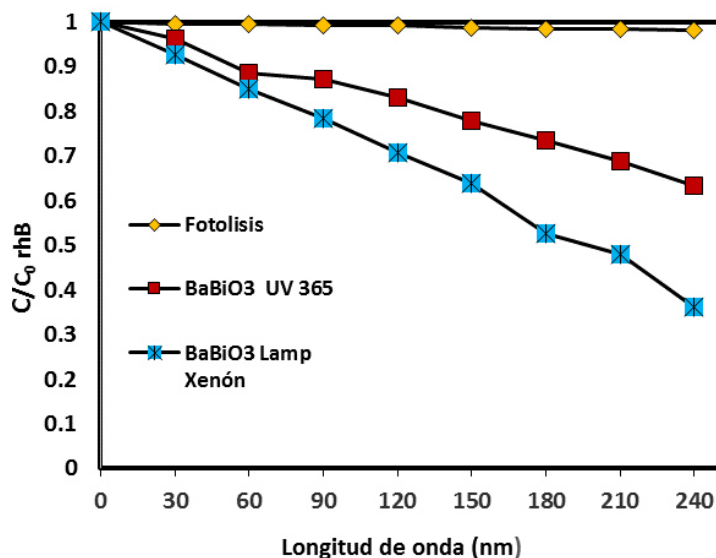


Figura 38.- Evolución de la concentración de rodamina B (5 ppm) durante la degradación fotocatalítica con BaBiO₃ sintetizado por estado sólido bajo irradiación de lámpara de Xenón y UV-365.

Estos resultados indican de que la degradación del colorante se está llevando a cabo mediante dos procesos colaborativos: proceso de fotocátalisis y proceso de fotosensitización, contribuyendo en mayor proporción el proceso de fotosensitización debido a que este último presentó mayor porcentaje de degradación del colorante, cuando fue irradiado con lámpara de Xenón. Es importante resaltar que la lámpara de Xenón emite luz UV y visible y que la energía de luz UV que proporciona esta lámpara es igual a la lámpara monocromática de UV 365 nm ($1250 \mu\text{wcm}^{-2}$) utilizada en estos experimentos.

La figura 39 muestra la actividad fotocatalítica de Sr₂Bi₂O₅ en degradación de rhB en disolución acuosa bajo irradiación de luz UV. Como se muestra en la

imagen las partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ mostraron bajo porcentaje de degradación fotocatalítica cuando fue irradiado a una longitud de onda de 365 nm. Para estos experimentos es posible ver que, cuando se lleva a cabo la fotocatálisis bajo irradiación de la lámpara de xenón, se obtuvieron porcentajes de degradación del 33 % después de 240 minutos. Por otro lado, cuando se realizó el experimento con irradiación de luz UV se obtuvieron porcentajes del 4 %. Con base en este estudio es posible deducir que el proceso de fotosensitización tiene mayor contribución que el proceso fotocatalítico con este material.

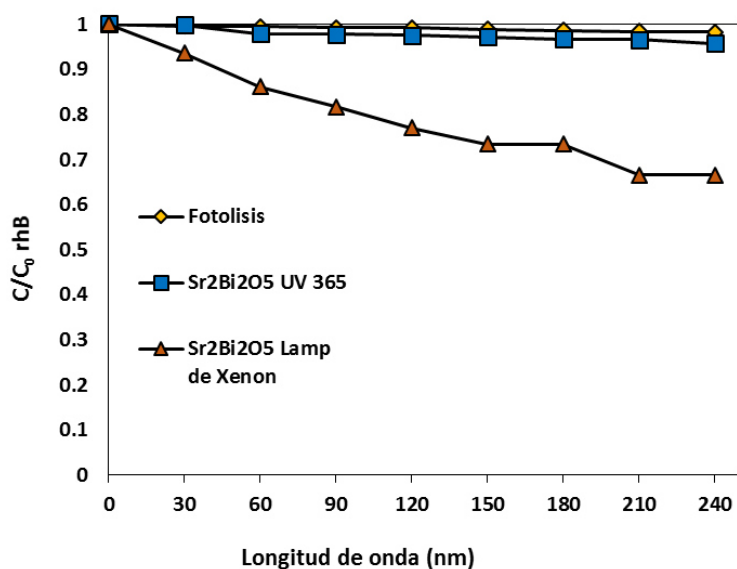


Figura 39.- Evolución de la concentración de rodamina B (5 ppm) durante la degradación fotocatalítica con $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sintetizado por estado sólido, bajo irradiación de lámpara de xenón y UV-365.

De acuerdo con los resultados mostrados en la degradación de la rodamina B bajo irradiación de luz UV, es posible concluir que la degradación de este colorante usando como fotocatalizadores bismutatos de estroncio y de bario ocurre por procesos de fotocátalisis y fotosensitización ambos, trabajando en conjunto.

3.6.-Caracterización de BaBiO₃ y de Sr₂Bi₂O₅ impregnado con NiO.

Con el fin de mejorar la eficiencia fotocatalítica de los bismutatos sintetizados por estado sólido, se llevó a cabo la impregnación con NiO en diferentes porcentajes. Para este fin se utilizaron algunas de las muestras que mejor comportamiento fotocatalítico presentaron (BaS800, SrS800).

Los materiales obtenidos por el método de impregnación presentaron una coloración grisácea, tanto para el bismutato de bario como para el de estroncio. Los resultados de la caracterización y la actividad fotocatalítica se describen a continuación.

3.6.1.-Análisis estructural por difracción de rayos-X.

En la figura 40 se presentan los patrones de difracción de las muestras de BaBiO₃-NiO preparadas mediante el método de impregnación con diferentes porcentajes de NiO. Es posible observar la presencia de la fase de BaBiO₃ y adicionalmente se encuentran pequeñas reflexiones de NiO, lo que se asocia con

a la presencia de las partículas de NiO sobre la fase de BaBiO₃ en los patrones de difracción de las muestras de BaBiO₃-NiO al 3,5 y 10 % de NiO.

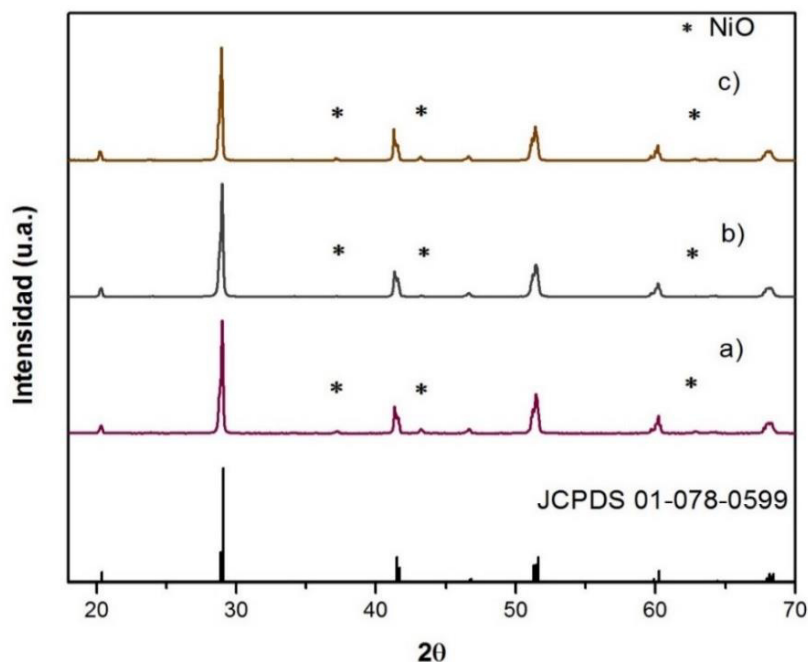


Figura 40.-Patrones de difracción de rayos-X de muestras de BaBiO₃-NiO sintetizadas por método de impregnación a: a) 3%, b) 5% y c) 10%.

En la figura 41 se observan los patrones de difracción de las muestras de Sr₂Bi₂O₅-NiO obtenidos mediante el método de impregnación utilizando 3 porcentajes de NiO, donde es posible identificar la presencia de la fase de Sr₂Bi₂O₅ y NiO, así como también es posible notar un ligero incremento en la intensidad de los picos de difracción del NiO, a medida que aumenta el porcentaje adicionado a las muestras de estroncio.

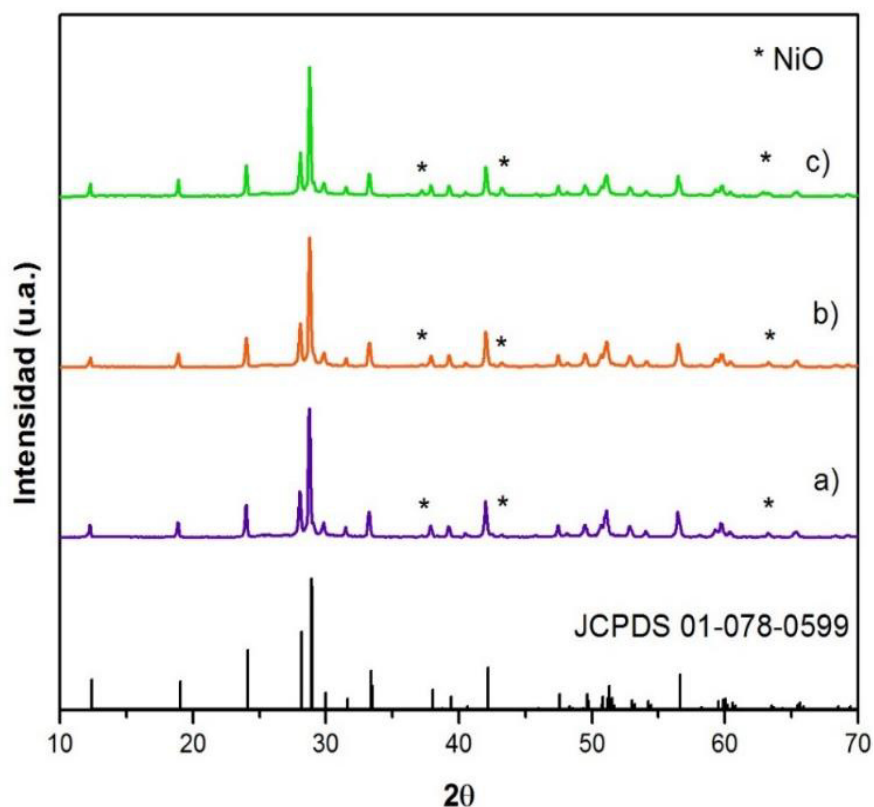


Figura 41.-Patrones de difracción de rayos-X de muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ -NiO sintetizadas por el método de impregnación a: a) 3%, b) 5% y c) 10%.

3.6.2 – Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido.

Los resultados del análisis semicuantitativo de EDS y morfología de las muestras de BaBiO_3 -NiO se muestran en la figura 42; donde, mediante el análisis del EDS se puede identificar la presencia del Ni, Bi, Ba y oxígeno sobre la superficie de BaBiO_3 -NiO al 3,5 y al 10 % de NiO utilizados. Por otra parte, mediante las micrografías de MEB es posible apreciar las partículas de BaBiO_3 impregnadas con NiO, con porcentajes del 3, 5 y del 10 % de NiO. En la figura 42a se muestran las micrografías de las muestras de BaBiO_3 -NiO, con

porcentajes del 3 % de NiO, en el cual es posible notar que las partículas de BaBiO₃ se encuentran cubiertas por NiO de manera no homogénea e incluso se encuentran formando aglomerados de manera no uniforme. La figura 42b muestra las micrografías de los materiales impregnados con 5 % de NiO; en este caso, las partículas de NiO se encuentran parcialmente dispersas de forma no homogénea sobre el BaBiO₃ y la figura 42c muestra las micrografías de las muestras impregnadas al 10 %, donde se puede observar que las partículas de NiO se encuentran dispersas en forma de aglomerados en mayor proporción, comparado con la muestra del 3 % de NiO.

En términos generales, es posible deducir que no fue posible obtener una impregnación uniforme con estos materiales, ya que a medida que se incrementa el porcentaje de impregnación con NiO se observa un aumento de partículas de NiO formando aglomerados. Esto podría atribuirse a que la textura lisa que presentan los materiales no le permite tener una buena interacción con el NiO; asimismo, otro factor que pudo haber impedido que se presentara una buena dispersión de las partículas de NiO sobre el BaBiO₃, fue la morfología, ya que antes de ser impregnados mostraban una morfología irregular.

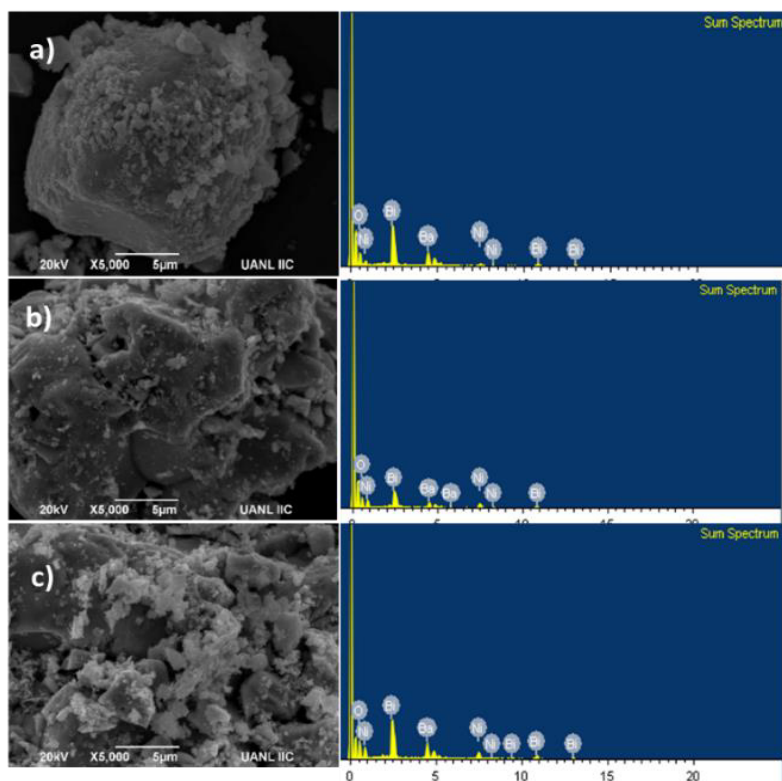


Figura 42.-Micrografías de MEB y EDS de las muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ obtenidas por impregnación con NiO con porcentajes de: a) 3%, b) 5 % y c) 10 %.

En la figura 43 se observan las micrografías de las partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ impregnadas con NiO, con porcentajes de 3, 5 y 10 %. A través de ellas fue posible identificar que las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ son cubiertas completamente por el NiO. En la figura 43a es posible observar que las partículas de NiO se encuentran dispersas completamente de manera uniforme sobre la superficie de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, mientras que en la figura 43b se observan las micrografías de las muestras con 5 % de NiO; lo cual muestra que las partículas de NiO se encuentran cubriendo la superficie del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ de manera no uniforme y para las muestras que contenían 10 % de NiO, las micrografías mostradas en la figura 43c revelan que las partículas de NiO, se encuentran cubriendo al BaBiO_3 , pero en mayor proporción respecto a la muestra que contenía 3 y 5 % de NiO.

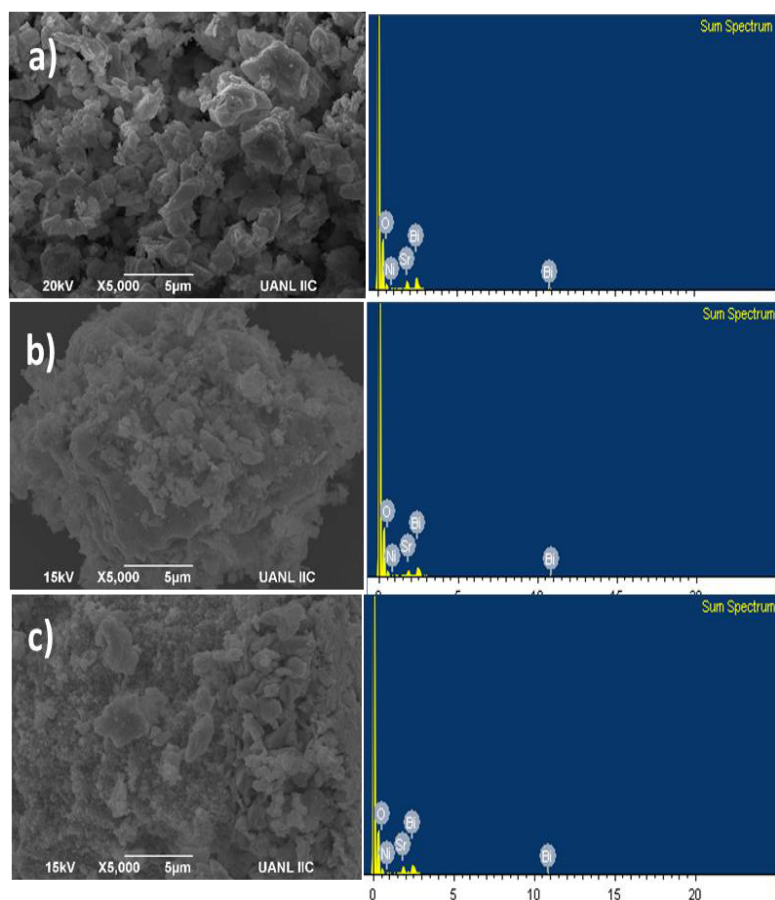


Figura 43.-Micrograffas de MEB y EDS de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ obtenidas por método de impregnación con porcentajes de: a) 3%, c) 5 %, y e) 10 %.

En general, las imágenes revelan que a medida que se incrementó el porcentaje de NiO sobre $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ existió un incremento de depósito de partículas de NiO de forma homogénea. Este efecto] puede atribuirse a la superficie rugosa que tiene el material. Esta característica del material hace que las partículas queden impregnadas en mayor grado. Por otro lado, mediante el análisis de EDS se corroboró la presencia de NiO sobre las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_3$ con los 3 porcentajes utilizados.

3.6.3.- Determinación de energía de banda prohibida (E_g).

Los valores de energía de banda prohibida de los materiales de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ obtenidos por impregnación se determinaron mediante el método de espectroscopía de reflectancia difusa descrito en la sección 2.2.3.1. En la figura 44 se muestran los espectros de absorción de los bismutatos de bario con NiO obtenidos por impregnación. Como se puede apreciar en la figura, los materiales de bario con NiO presentan absorción debajo de los 620 nm. Este resultado evidencia que se muestra un ligero aumento en las bandas de absorción hacia longitudes de onda en la región del visible, sin embargo los materiales mantienen los mismos valores de banda de absorción.

En la figura 45 se muestran los espectros de absorción de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ obtenidas por impregnación. Como se puede apreciar en la figura, los materiales presentan absorción por debajo de longitudes de onda de 400 nm. Cómo es posible notar, las muestras sufrieron un ligero desplazamiento en las bandas de absorción hacia longitudes de onda debajo de 400 nm; este efecto podría atribuirse a que existió un ligero cambio en el color de las partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ a color más opaco lo que disminuye su capacidad de absorción de la luz. Una vez obtenidos los espectros de absorción, se procedió a determinar los valores de E_g de los materiales obtenidos. Estos resultados se resumen en la Tabla 9.

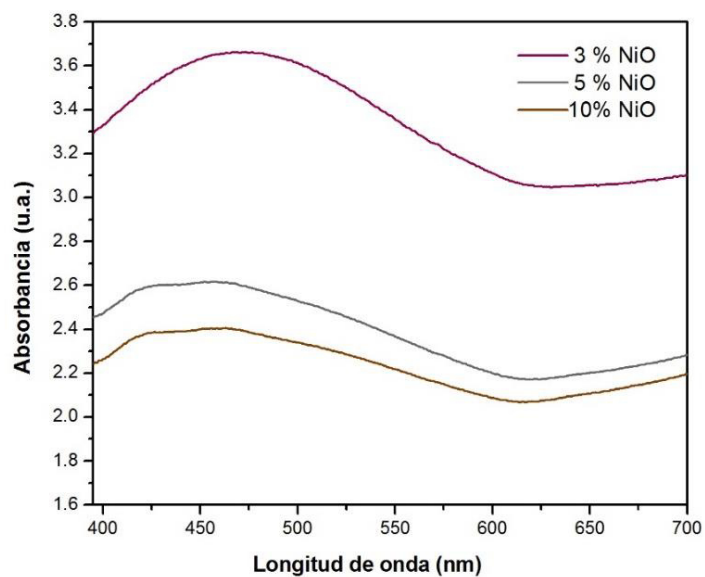


Figura 44.- Espectro de absorción de UV/Vis de las muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ preparadas por método de impregnación: a) 3%, b) 5 % y c) 10 %.

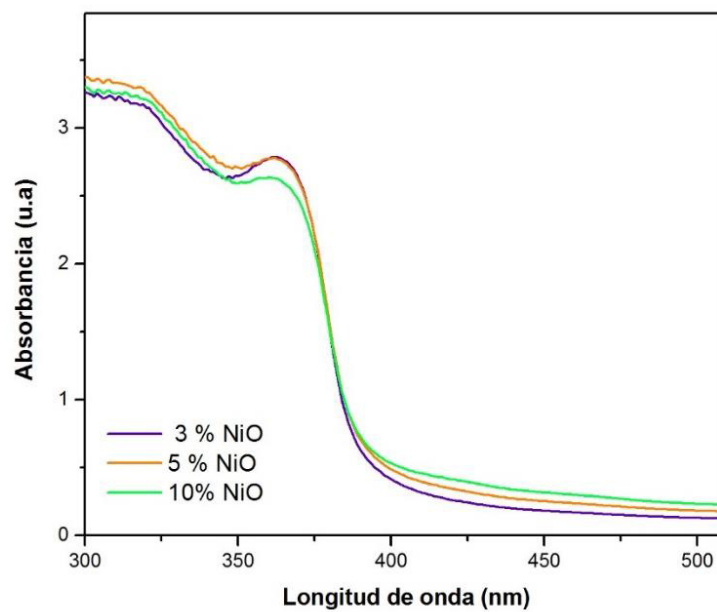


Figura 45.- Espectro de absorción de UV/Vis de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ preparadas por método de impregnación: a) 3%, b) 5 % y c) 10 %.

Tabla 9.- Valores de energía de banda prohibida de muestras de BaBiO₃-NiO y Sr₂Bi₂O₅-NiO

Muestra		E _g , (eV)
BaBiO ₃ -NiO	3 % NiO	2.0
	5 % NiO	2.0
	10% NiO	2.0
Sr ₂ Bi ₂ O ₅ -NiO	3 % NiO	3.1
	5 % NiO	3.2
	10% NiO	3.2

3.6.4.- Propiedades superficiales en muestras obtenidas por impregnación.

Las áreas superficiales de las muestras de BaBiO₃-NiO, obtenidas por el método de impregnación, con porcentajes de NiO al 3,5,10 % fue determinado mediante el método BET, descrito en la sección 1.4.1. Los valores de área superficial de las muestras de BaBiO₃-NiO al 3, 5 y 10 % de NiO fueron en promedio de 5 a 8 m²/g⁻¹, lo cual indica que las áreas superficiales de las muestras no mostraron cambios destacables en estos valores respecto a las muestras sin impregnar esto puede es debido a que la impregnación no proporciona cambios en los tamaños de partícula.

Por otra lado, los valores del área superficial de las muestras de Sr₂Bi₂O₅-NiO con los porcentajes de 3, 5 y 10 % de NiO. Fueron de un nivel que oscila entre los 6 y 15 m²/g⁻¹, observándose en este caso un ligero aumento en el área

superficial respecto a las muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sin impregnar este ligero incremento bien pudiera ser debido al grado de error experimental del equipo.

Con base en los resultados observados, es posible concluir que los materiales de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, sometidos a impregnación con NiO , no sufrieron un cambio significativo respecto a los de los materiales sin impregnar, lo cual las partículas de NiO no se encuentran influyendo en gran manera en el cambio de las propiedades superficiales. Los valores del área superficial de las muestras de $\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$ y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$, obtenidos por los métodos descritos se resumen en la tabla 7.

Muestra		$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$
$\text{BaBiO}_3\text{-NiO}$	3 % NiO	5.8
	5 % NiO	5.4
	10% NiO	7.7
$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$	3 % NiO	6.4
	5 % NiO	6.4
	10% NiO	14.8

3.7.-Fotodegradacion de rhB en solución acuosa con BaBiO₃-NiO y Sr₂Bi₂O₅ obtenidos por impregnación con NiO.

La actividad fotocatalítica de las muestras BaBiO₃-NiO y Sr₂Bi₂O₅-NiO obtenidas por el método de impregnación se evaluó en la degradación de rodamina B bajo la irradiación de una lámpara de xenón.

En la figura 46 se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales de BaBiO₃-NiO impregnados superficialmente con porcentajes de 3, 5 y 10 % de NiO, donde es posible notar que se obtuvieron porcentajes de degradación del colorante de 38 %, 42% y 52 %.

Los resultados indican que la muestra con 10 % de NiO fue la que presentó mayor actividad fotocatalítica, que fue del 52% en la degradación del colorante. Como es posible apreciar, el aumento en la actividad fotocatalítica está en función del incremento del porcentaje de NiO. Este efecto puede estar relacionado con la existencia de una mejor dispersión de las partículas de NiO sobre el BaBiO₃.

El ligero aumento en la actividad fotocatalítica que presentaron las muestras de BaBiO₃-NiO al 10 %, respecto a las otras muestras con porcentajes de 3 y 5 % de NiO, podría atribuirse a que en esta muestra se alcanzó a obtener una adecuada dispersión de las partículas de NiO sobre el BaBiO₃, sin embargo esta dispersión no fue suficiente para alcanzar una buena homogeneidad en las partículas de NiO-BaBiO₃. No obstante, los resultados no fueron positivos para

este material respecto a las muestras sin impregnar, ya que se buscaba mejorar la actividad fotocatalítica, pero con este resultado fue posible considerar que es de vital importancia el control de la dispersión de las partículas en el método de impregnación.

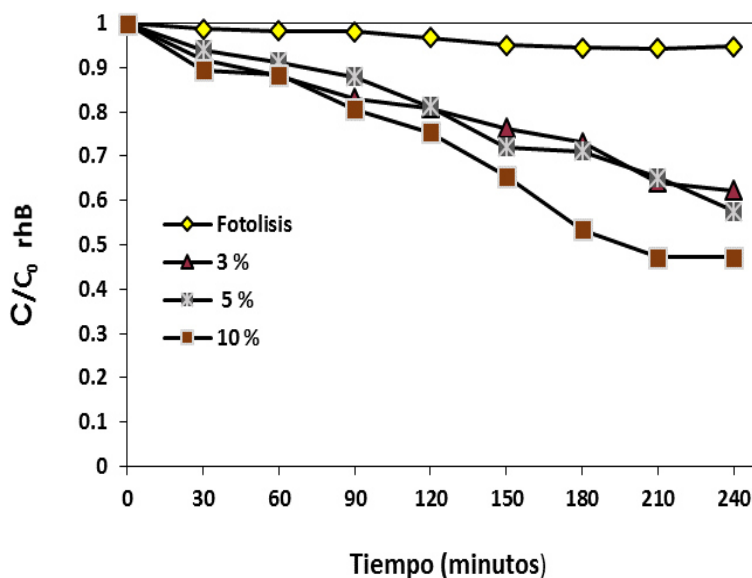


Figura 46.-Degradación de rodamina B (5 ppm) con muestras de BaBiO₃-NiO: a) 3%, b) 5% y c) 10 %

La figura 47 muestra la actividad fotocatalítica de las muestras de Sr₂Bi₂O₅-NiO obtenidas por impregnación con porcentajes de 3, 5 y 10 % de NiO. Como es posible ver en la figura, las muestras de Sr₂Bi₂O₅-NiO presentaron porcentajes de degradación del colorante de 25, 18 y 22 %.

Los resultados obtenidos de la degradación de la rhB en disolución acuosa indican que sólo la muestra con 3 % de NiO fue la que alcanzó el mayor

porcentaje de degradación del colorante, el que fue de 25%; sin embargo, las demás muestras con mayor porcentaje de NiO también presentaron actividad fotocatalítica. El ligero aumento de actividad fotocatalítica en degradación de rhB de la muestra con NiO al 3% respecto a las muestra con 5 y 10% podría atribuirse a que las partículas de NiO se encuentran más dispersas y con menor cantidad de NiO, lo cual indica que la superficie del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se encuentra más expuesta a la absorción de fotones durante los procesos fotocatalíticos, es decir cuándo el NiO fue adicionado con mayores porcentajes provocó obstrucción de las partículas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

Es posible notar que para esta última muestra con 3 % de NiO, no hubo un aumento en la eficiencia fotocatalítica respecto a los materiales de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ sin impregnar. El efecto de la disminución de actividad cuando se encuentra impregnado con NiO podría atribuirse a que las partículas de NiO se encuentran obstruyendo la superficie del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ impidiendo, su interacción con la absorción de los fotones.

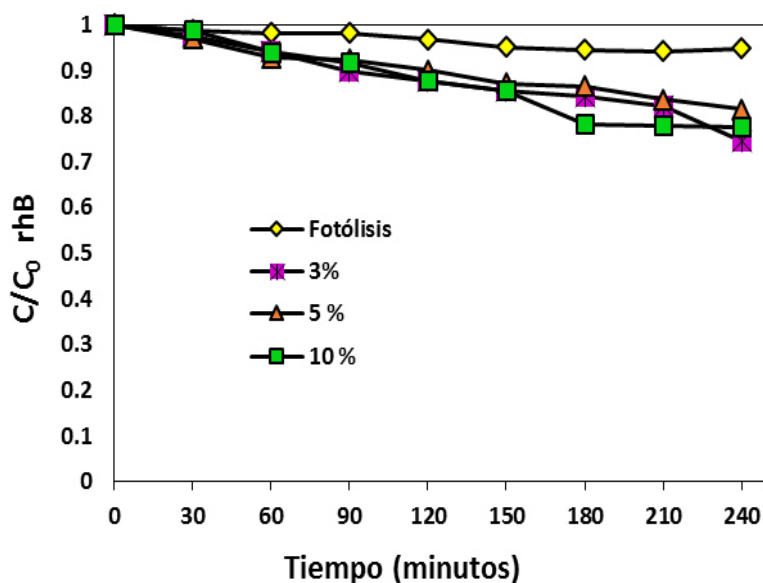


Figura 47.-Degradación de rodamina B (5 ppm) con muestras de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-NiO}$: a) 3% NiO, b) 5% NiO y c) 10 % NiO.

3.8.- Producción fotoelectroquímica de hidrógeno.

Para conocer el comportamiento fotoelectroquímico de los materiales sintetizados por estado sólido, frente a la producción de hidrógeno, se realizaron mediciones de voltamperometría lineal, cronoamperometría y análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica.

3.8.1.- Mediciones de voltamperometría lineal

La figura 48 muestra los resultados de las fotocorrientes obtenidas a partir de la técnica de voltamperometría lineal sobre cada uno de los materiales sintetizados y preparados como fotoelectrodos. La figura 48a muestra la

comparación de las corriente obtenidas para $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (Es-800) y BaBiO_3 (BaEs-800) en función del potencial aplicado en ausencia de irradiación solar. Es claro observar que se registra una corriente despreciable en el intervalo de potencial entre E_{OCP} y 0.1 V, lo cual indica que ninguna reacción electroquímica está ocurriendo. A partir de 0.1 V comienza la formación de una corriente anódica asociada con el proceso de evolución de oxígeno. A partir de la comparación de las corrientes obtenidas para cada uno de los materiales podemos concluir que el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ muestra una mayor actividad electrocatalítica para la descomposición del agua, comparado con el BaBiO_3 .

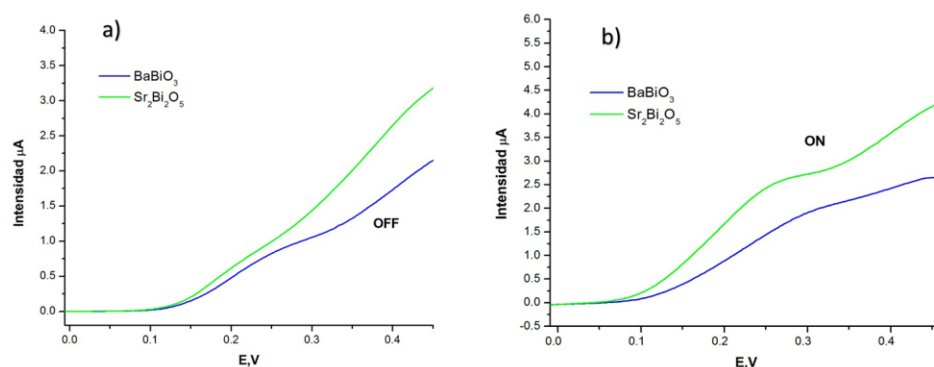


Figura 48.-Curvas de voltamperometria lineal con velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} bajo irradiación de luz visible: a) sin luz, b) con luz

La figura 48b muestra el efecto de la irradiación solar simulada sobre las fotocorrientes obtenidas para los BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, respectivamente. Las curvas voltamperométricas muestran que el valor de potencial de 0.035 V donde inicia el incremento de las fotocorrientes anódicas disminuye respecto del valor de 1.0 V observado en ausencia de luz. Este comportamiento se encuentra asociado a

que ambos materiales presentaron fotoactividad en la región visible; además, indica que ambos materiales son buenos candidatos como catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno.

Con base en lo observado, se puede asumir que el material presenta un comportamiento fotoelectroquímico y electroquímico en presencia y ausencia de luz; además, esta respuesta a la luz fue más intensa, comparada con el BaBiO₃.

A partir de la figura 48, se obtuvieron las cargas eléctricas de los bismutatos de estroncio y bario, para ello se utilizó la ecuación 16 y a partir de estos valores de carga se utilizó la ecuación de Faraday (ecuación 17) para la obtención de los moles de hidrógeno producidos, los cuales a su vez fueron transformados a tasa de producción de hidrógeno [50].

$$Q = \int \frac{idv}{v} \quad \text{ECUACION 16}$$

$$r_A = \frac{Q}{Fne^-} \quad \text{ECUACION 17}$$

Donde la cargas fotogeneradas del Sr₂Bi₂O₅ en ausencia y presencia de luz, fue de 1512.54 μmol H₂/gh y 1594.07 μmol H₂/gh, respectivamente, mientras que para los bismutatos de bario se obtuvieron cargas en ausencia y presencia

de luz de 889.38 $\mu\text{molH}_2/\text{gh}$ y 907.74 $\mu\text{mol H}_2/\text{gh}$. Estos resultados indican que los bismutatos de estroncio son los más eficientes para la generación de hidrógeno, ya que mostraron un incremento de 1.7 veces más respecto al BaBiO_3 . Además estas cargas fotogeneradas son atribuidas a la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción como consecuencia del proceso fotocatalítico sin ocurrir reacción adicional, ya que no se observó una disminución en las fotocorrientes debido a que los materiales muestran una buena estabilidad.

3.8.2.-Mediciones de cronoamperometría

En la figura 49 se muestran las respuestas de fotocorriente en función del tiempo correspondientes a cada una de las películas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y de BaBiO_3 . Estos experimentos se obtuvieron a potencial de circuito abierto, a través de ciclos repetidos de 10 segundos, bajo y fuera de irradiación solar simulada, en un tiempo total de 100 s. Cuando el simulador solar se encendió las fotocorrientes registradas para ambos materiales fueron de $-0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $-0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Los resultados indican que el BaBiO_3 mostró una fotocorriente 4 veces mayor que el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, lo cual indica que el material presentó una rápida respuesta a la absorción de la luz incidente, este es debido a la producción de pares hueco-electrón por la excitación de la banda de conducción dando como consecuencia un aumento en la intensidad de la fotocorriente. Por otro lado, cuando se apagó la luz se observó una caída

instantánea de corriente para el BaBiO_3 , con un valor de corriente de $-0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y para el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ una corriente de $-0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Las fotocorrientes positivas que se observan en el primer salto corresponden a una respuesta anódica, lo que indica que se está llevando a cabo una oxidación, y la disminución de fotocorrientes generadas muestran que se está llevando a cabo una reducción. Estos resultados podrían asociarse a que las películas muestran una rápida recombinación de cargas y hacen el material mantengan energía almacenada.

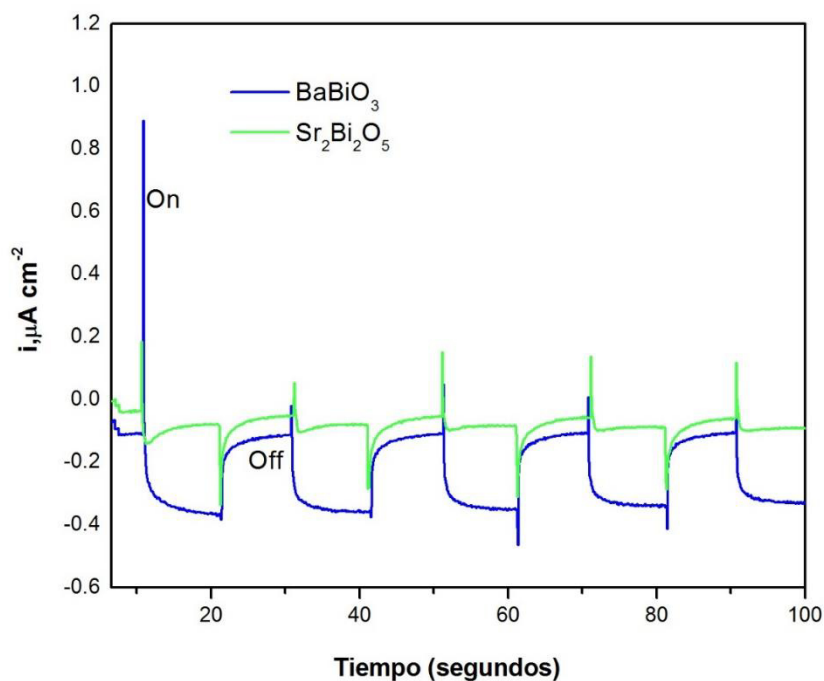


Figura 49.-Curvas de cronoamperometría de los electrodos de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y de BaBiO_3 obtenido después de 100 s.

3.8.3.-Mediciones de espectroscopía de impedancia.

La posición de la banda de valencia y conducción de cada uno de los materiales semiconductores, empleados como fotoelectrodo, se determinó usando la técnica electroquímica espectroscopía de impedancia electroquímica en modo potenciostático. El nivel de potencial empleado en el caso de BaBiO_3 fue de -1.0 V a $+1.0$ vs. Ag/AgCl y para el caso de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ entre -1.0 a $+1.0$ V vs. Ag/AgCl. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de Pt como contra electrodo. Los electrodos de trabajo fueron fotoelectrodos de estroncio y de bario. El potencial y la corriente se controlaron por un potenciostato/galvanostato AUTOLAB, conectado a un ordenador personal que contiene un software (NOVA), que recopila los datos experimentales. El electrolito de soporte fue una solución al 0.5 M de Na_2SO_4 con $\text{pH} = 7$ y los experimentos fueron realizados a una temperatura de ± 25 °C.

La Figura 50 muestra la comparación de dos espectros de impedancia obtenidos a 0.1 y -0.5 V vs. Ag/AgCl, correspondientes al BaBiO_3 y al $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, respectivamente. Los resultados de impedancia se representaron en forma de Diagrama de Nyquist. En la Figura 50 es claro observar que ambos espectros presentan un sólo bucle farádico, seguido de un comportamiento lineal a bajas frecuencias. Este comportamiento se asocia con procesos de transferencia de carga bajo control difusional. Es importante señalar que un comportamiento

similar se observó para todos los espectros de impedancia, a los diferentes potenciales y para los dos materiales semiconductores.

A partir de los datos experimentales de impedancia fue posible calcular el valor de la capacitancia usando un método de ajuste. El ajuste se llevó a cabo usando el método de circuitos equivalentes, que para los resultados obtenidos en este trabajo se utilizó el circuito de Randles mostrado en la Figura 50, que se acopla al modelo de la reacción electroquímica en estudio, donde los componentes real Z' e imaginaria Z'' de la impedancia son:

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + W^2 C_{dl}^2 R_{ct}} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$Z'' = \frac{C_{dl} R_{ct}^2 W}{1 + W^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde R_s es la resistencia a la solución; R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga de la interface de la película y la solución la cual se encuentra en serie con W que es la resistencia de la impedancia la cual está asociado con el proceso por difusión; C_{dl} es la capacitancia a la doble capa formada por la interfaz de la solución del semiconductor.

Por otro lado, los valores de capacitancia se obtuvieron a partir de las mediciones de impedancias obtenidas del diagrama de Nyquist y para el cálculo de la capacitancia interfacial fue necesario considerar dos capacitancias involucradas en serie. La capacitancia total es la suma de ambas, de manera que la capacitancia interfacial viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad \text{Ecuación 20}$$

El circuito equivalente para este modelo es una combinación en serie de una resistencia y una capacitancia. La capacitancia se calcula a partir de la parte imaginaria de impedancia Z'' (Ecuación 21), y a partir de la extrapolación de $1/C^2=0$ se obtiene el potencial de banda plana E_{fb} .

$$Z'' = 2\pi fC \quad \text{Ecuación 21}$$

Los resultados de espectroscopía de impedancia se representan en el diagrama de Nyquist, en el que se da la interpretación del proceso mediante una propuesta de circuitos equivalentes. La figura 50 muestra el diagrama de Nyquist, representando la impedancia de cada material como $Z = Z' + Z''$, en el que aparece la región controlada por transferencia de carga corresponde a los espectros de impedancia de los bismutatos y R_{tc} puede ser calculada extrapolando los puntos experimentales de la curva de impedancia hasta la intersección con la Z' . Por lo tanto, se obtiene el primer valor de resistencia a

la solución (R_s) como el límite a alta frecuencia de Z' y el segundo valor de resistencia a la transferencia de carga R_{ct} [51],[52].

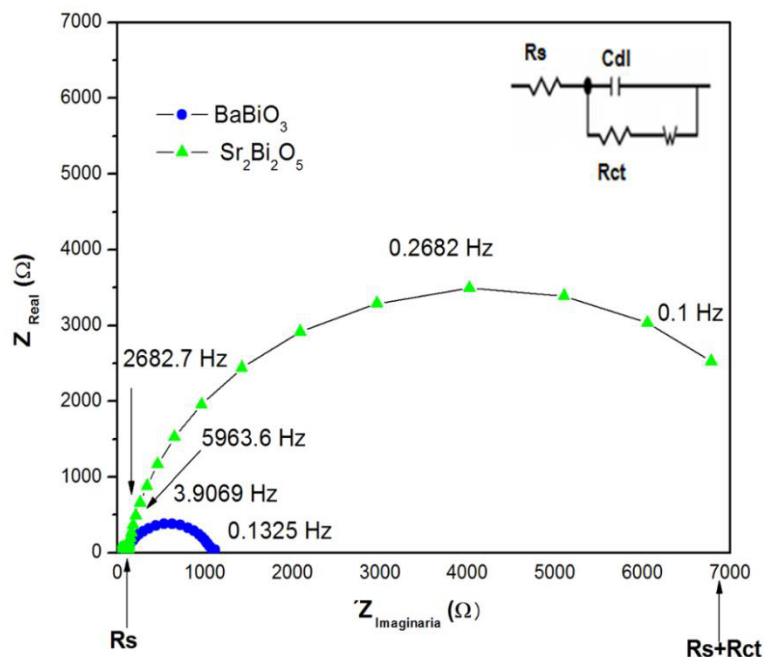


Figura 50.-Diagrama de Nyquist de las impedancias obtenidas del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y BaBiO_3 con potenciales de -1.0 a -1.0 V

Mediante los valores del diagrama de Nyquist fue posible obtener los espectros de impedancia de los sistemas de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y de BaBiO_3 , a diferentes potenciales aplicados. Eso mostró que los semiconductores de estroncio a menores frecuencias presentan mayor resistencia a la transferencia de carga, mientras que para el bismutato de bario presentó menor resistencia a la transferencia de carga a mayores frecuencias, de acuerdo con los potenciales aplicados (véase figura 50); es decir, los bismutatos de estroncio presentan mayor impedancia a la transferencia de carga, lo que indica que el material presentará menor capacidad para el flujo de electrones para llevar a cabo las

reacciones oxido-reducción, mientras que las mediciones con el BaBiO₃ revelaron que el material presentó baja resistencia para la transferencia interfacial de electrones, lo cual permitirá que los procesos redox en la descomposición del agua puedan llevarse a cabo, de acuerdo con el cumplimiento de los criterios termodinámicos.

3.8.4.-Análisis de Mott-Schottky.

Mediante el análisis de Mott-Schottky fue posible determinar el tipo de semiconductor de los materiales. Para el análisis se utilizó la ecuación de M-S [53]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} = \left(E - E_{FB} - \frac{K_B T}{q} \right) \quad (\text{Ecuación 22})$$

Donde e es la carga del electrón, N_D son las densidades de los portadores de carga ($1/\text{cm}^3$), ϵ es la constante dieléctrica, ϵ_0 es la permitividad del vacío, K_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y E_{fb} es el potencial de banda plana E_{fb} . La capacitancia interfacial, C , se obtiene a partir de la expresión:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''}$$

Donde Z'' es la componente imaginaria de impedancia y la $\omega=2\pi f$ es la frecuencia angular, suponiendo que la capacitancia a la doble capa puede ser

despreciable. El cálculo de la capacitancia C es igual a la capacitancia de carga espacial C_{sc} .

En la figura 51 se muestran las capacitancias frente a los potenciales de los bismutatos de estroncio y de bario, lo que refleja que la pendiente que se forma es una pendiente positiva en todos los potenciales de formación, indicando que el material tiene un comportamiento de semiconductor tipo n. Esto indica que los portadores de carga son mayoritariamente electrones.

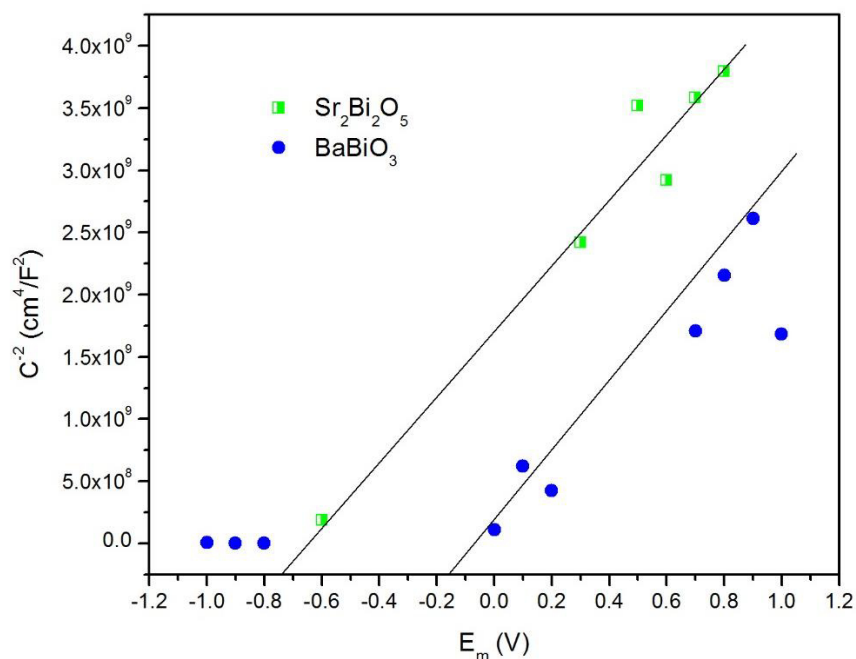


Figura 51.-Curvas de M-S obtenidas con el electrodo de $Sr_2Bi_2O_5$, $BaBiO_3$ en una solución de Na_2SO_4 al 0.5 M obtenidos a diferentes potenciales.

3.9.- Construcción de las estructuras de bandas del $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y de BaBiO_3 .

Para la construcción de la estructura de bandas, la extrapolación con el eje de las abscisas proporciona el valor del potencial de banda plana y mediante este dato, junto con el E_g de los materiales, fue posible determinar los valores de banda de conducción y de valencia de cada bismutato. Posteriormente se realizó la construcción de bandas en los cuales el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ mostró valores de la banda de conducción de -0.7 eV y de la banda de valencia de 2.3 eV y del BaBiO_3 se obtuvieron valores de 1.86 eV de la banda de valencia y -0.14 eV de la banda de conducción.

En la figura 52 se presenta la estructura de las bandas obtenidas para los bismutatos de estroncio y de bario, donde se muestra que los valores de banda de conducción para el bismutato de estroncio se encuentran por encima del nivel máximo del potencial de reducción del H_2O , lo que indica que el material podría presentar un potencial para la reducción del agua.

Mientras que el BaBiO_3 presentó un potencial de oxidación por encima del nivel del potencial de oxidación del agua, es decir el material presenta mayor tendencia hacia los procesos de oxidación que al proceso reductivo. .

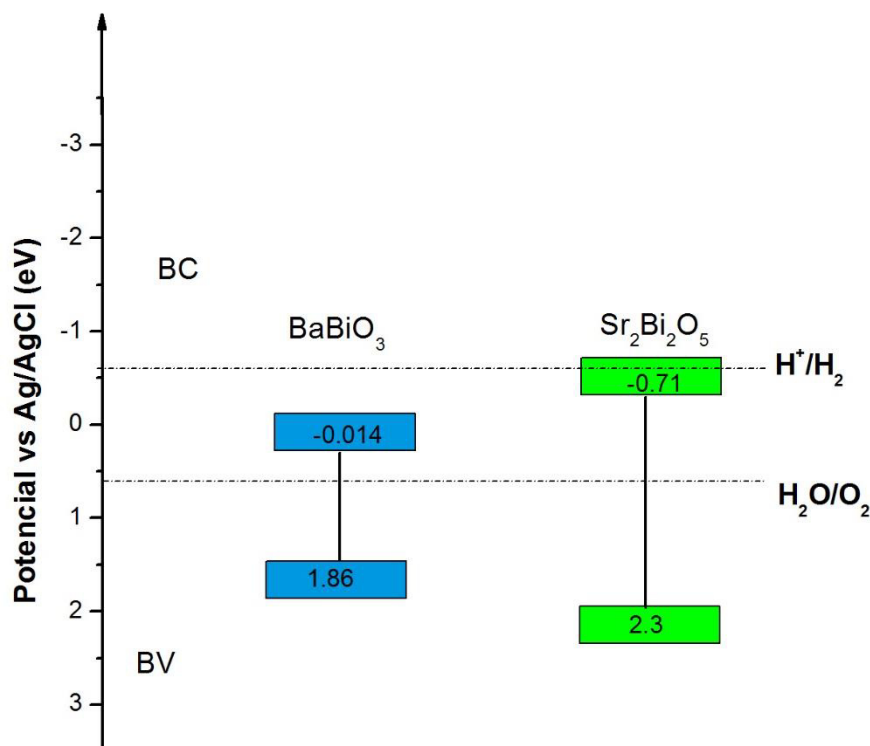


Figura 53.-Diagrama de bandas de energías del Sr₂Bi₂O₅ y BaBiO₃ para sistemas de división del agua vía fotocátalisis.

De acuerdo con a estos resultados, el bismutato de estroncio es apto para su aplicación en procesos de oxidación y reducción, debido a que su potencial de oxidación está muy por debajo de potencial de oxidación del agua y su potencial de reducción también está por encima del potencial requerido de reducción del agua, mientras que el bismutato de bario sólo muestra capacidad para oxidación, debido a que su potencial de oxidación es muy positivo. (Véase figura 52).

Con base en los resultados obtenidos con las distintas técnicas electroquímicas, se puede concluir que los BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ son capaces de llevar a cabo el proceso redox, mostrando así que los electrones fotogenerados viajan hacia el alambre de platino y reducen el agua para generar hidrogeno gaseoso, mientras que los huecos fotogenerados son transportados hacia la interface semiconductor-electrolito, lo cual se representa mediante el mecanismo de la figura 53.

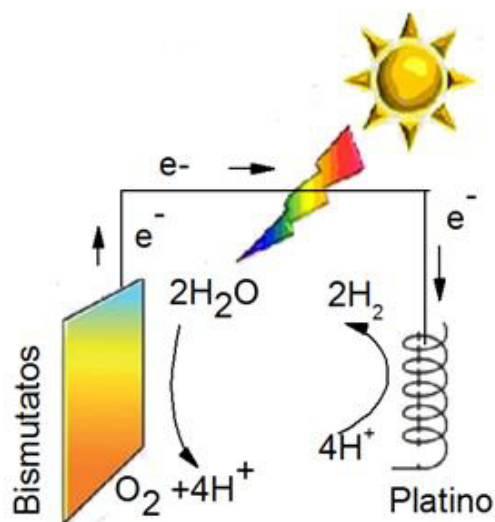


Figura 53. Mecanismo de reacción para la producción de hidrogeno utilizando fotoelectrodos de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$

Conclusiones

De acuerdo con la hipótesis y los objetivos planteados en este trabajo de tesis, se establecieron las siguientes conclusiones:

1. Se obtuvieron satisfactoriamente las fases de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ mediante la síntesis por estado sólido (pos-tratamiento por molienda mecánica) y con el método de hidrotermal solo se logró obtener de forma pura la fase de BaBiO_3 y el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ se obtuvo como mezcla de fases.
2. Los dos métodos de síntesis utilizados en este trabajo de investigación permitieron obtener materiales con diferentes características morfológicas; es decir partículas de forma irregular por estado sólido y de forma de hojuelas por hidrotermal.
3. Los materiales que mostraron la mejor actividad fotocatalítica fueron los obtenidos por el método de estado sólido, lo cual se atribuyó a la alta cristalinidad obtenida por este método de síntesis.
4. Los resultados de análisis de COT mostraron que los materiales de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ presentaron una adecuada mineralización de la solución de la rhB, siendo el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ obtenido por estado sólido el que mostró mayor grado de mineralización del colorante.

5. Las fases de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ mostraron buena estabilidad cuando fueron reutilizados en diversos ciclos sucesivos de irradiación, durante la degradación de la rhB, lo cual es indicativo de que no presentan el fenómeno de fotocorrosión.
6. Los materiales impregnados con NiO mostraron menor eficiencia fotocatalítica, comparados con los materiales sin impregnar. Esta disminución de su actividad fotocatalítica se atribuye a que no se logró una buena dispersión de NiO sobre la superficie de los bismutatos.
7. Mediante la técnica de espectroscopía de UV-vis fue posible proponer el mecanismo de degradación de la rhB; en el caso del BaBiO_3 la degradación fue mediante un proceso de de-etilación y cuando fue utilizado el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ la degradación se lleva a cabo por un ataque directo a los anillos aromáticos.
8. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica mostró que los bismutatos de Estroncio y de Bario tienen un comportamiento característico de los semiconductores tipo n, siendo que los mayores portadores de carga son los electrones.
9. La construcción de la estructura de bandas de energía mostró que el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ tiene un potencial de la banda de conducción de -0.7 V y un potencial de banda de valencia de 2.3 V ; para el caso del BaBiO_3 , los

potenciales fueron de -0.14 V, 1.86 V correspondientes a la banda de conducción y la banda de valencia.

10. La técnica de voltamperometría de barrido lineal demostró que los materiales de BaBiO_3 y de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ son capaces de llevar a cabo los procesos redox, mostrando una tasa de producción de hidrógeno de 90 $\mu\text{mol H}_2/\text{gH}$ para el $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ y para el BaBiO_3 18 $\mu\text{mol H}_2/\text{gh}$.

Revision bibliográfica

- [1] L. Bravo-inclán, P. Saldaña-fabela, and J. I. M. Mijangos-carro, “La importancia de la contaminación difusa en México y en el mundo,” pp. 1–10.
- [2] A. I. Clave, *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México*. 2012.
- [3] T. Ahmed Obaid, “Huellas e hitos: población y cambio del medio ambiente,” 2001.
- [4] S. Papić, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, and A. Meteš, “Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process,” *Dye. Pigment.*, vol. 62, no. 3, pp. 291–298, 2004.
- [5] B. R. Babu, a K. Parande, S. Raghu, and T. P. Kumar, “Cotton Textile Processing : Waste Generation and Effluent Treatment,” *J. Cotton Sci.*, vol. 153, no. 11:141, pp. 141–153, 2007.
- [6] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters,” *J. Environ. Manage.*, vol. 93, no. 1, pp. 154–168, 2012.
- [7] M. a. Rauf, M. a. Meetani, and S. Hisaindee, “An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals,” *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 13–27, 2011.
- [8] E. J. Gilabert, “Colorante índigo,” *Química Text.*, vol. 2, pp. 291–304, 1928.
- [9] G. Harichandran, S. D. Amalraj, and P. Shanmugam, “Synthesis and characterization of phosphate anchored MnO₂ catalyzed solvent free synthesis of xanthene laser dyes,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 392, pp. 31–38, 2014.
- [10] B. E. N. T. Os, “BE NT OS SE RV ICIO S Y EQUIPO S M A R I N O S L T D A . METODOLOGÍAS UTILIZADAS EN ESTUDIOS DE DISPERSIÓN : ELECCIÓN DEL MEJOR TRAZADOR QUÍMICO Para : USO INTERNO,” 2007.
- [11] J. Blanco Jurado, “Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton,” p. 152, 2009.

- [12] C. L. Wong, Y. N. Tan, and A. R. Mohamed, "A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 7, pp. 1669–1680, 2011.
- [13] R. Andreozzi, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.
- [14] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, and L. Palmisano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 3–29, 2012.
- [15] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 24, pp. 7683–7696, 2004.
- [16] M. R. Hoffmann, M. R. Hoffmann, S. T. Martin, S. T. Martin, W. Choi, W. Choi, D. W. Bahnemann, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [17] J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński, and A. A. Romero, "Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: An overview," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 2228–2258, 2009.
- [18] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009.
- [19] M. Ball and M. Weeda, "The hydrogen economy – Vision or reality?" This paper is also published as Chapter 11 'The hydrogen economy – vision or reality?' in *Compendium of Hydrogen Energy Volume 4: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy*, Edited by Michael Ball, Angelo Basi, *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–17, 2015.
- [20] C. Martinez Suarez, S. Hernández, and N. Russo, "BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review," *Appl. Catal. A Gen.*, 2014.
- [21] J. Zhu and M. Zäch, "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 260–269, 2009.
- [22] S. Grigorescu, B. Bärhausen, L. Wang, A. Mazare, J. E. Yoo, R. Hahn, and P. Schmuki, "Tungsten doping of Ta₃N₅-Nanotubes for Band Gap

Narrowing and Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Efficiency,” *Electrochem. commun.*, vol. 51, pp. 85–88, 2014.

- [23] B. Neppolian, H. Jung, and H. Choi, “Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using TiO₂ and Pt-TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method,” *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 001–006, 2007.
- [24] S. Chaiwichian, B. Inceesungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, W. Kangwansupamonkon, and N. Wetchakun, “Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalysts,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 54, pp. 28–33, 2014.
- [25] X. Lin, L. Yu, L. Yan, H. Li, Y. Yan, C. Liu, and H. Zhai, “Visible light photocatalytic activity of BiVO₄ particles with different morphologies,” *Solid State Sci.*, vol. 32, pp. 61–66, 2014.
- [26] P. Hajra, S. Shyamal, H. Mandal, P. Fageria, S. Pande, and C. Bhattacharya, “Photocatalytic activity of Bi₂O₃ Nanocrystalline Semiconductor developed via Chemical-bath Synthesis,” *Electrochim. Acta*, vol. 123, pp. 494–500, 2014.
- [27] T. Kako, Z. Zou, M. Katagiri, and J. Ye, “Decomposition of Organic Compounds over NaBiO₃ under Visible Light Irradiation,” *Chem. Mater.*, no. 7, pp. 198–202, 2007.
- [28] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, “Decomposition of acetaldehyde on a Bi-based semiconductor,” vol. 31, no. 4, pp. 499–503, 2005.
- [29] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, “Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi₂O₄ under visible-light irradiation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 34, pp. 4463–4466, 2004.
- [30] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, “Efficient Photocatalysis on BaBiO₃ Driven by Visible Light,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 3, pp. 12779–12785, 2007.
- [31] Z. M. W. Editors, *Bismuth- Containing Compounds*. .
- [32] Z. Shan, Y. Xia, Y. Yang, H. Ding, and F. Huang, “Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst Sr₂Bi₂O₅,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 1, pp. 75–77, 2009.
- [33] N. Lakshminarasimhan, Y. Park, and W. Choi, “Role of valency ordering on the visible light photocatalytic activity of,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 452, no. 4–6, pp. 264–268, 2008.

- [34] H. Jiang, N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, and N. Kinomura, "Hydrothermal synthesis of a new perovskite-type bismuth oxide: $\text{Ba}_{0.96}\text{Bi}_{0.86}\text{O}_{2.59}(\text{OH})_{0.41}$," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 117, no. 1362, pp. 214–216, 2009.
- [35] Y. Obukuro, S. Matsushima, K. Obata, M. Arai, and K. Kobayashi, "Improved calculation of band gap of $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ crystal using modified Becke-Johnson exchange potential," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, no. 3, pp. 427–432, 2014.
- [36] X. Hu, C. Hu, and J. Qu, "Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using $\text{NiO}/\text{SrBi}_2\text{O}_4$ under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 17–23, 2006.
- [37] Y. Obukuro, K. Obata, S. Matsushima, M. Arai, and K. Kobayashi, "Complex Oxide," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 05, no. 02, p. 1260015, 2012.
- [38] P. Wu, X. Luo, S. Zhang, K. Li, and F. Qi, "Novel near room-temperature and/or light driven Fe-doped $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ photo/thermocatalyst for methylene blue degradation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 497, pp. 216–224, 2015.
- [39] G. Dhir, P. Uniyal, and N. K. Verma, "Effect of particle size on multiferroism of barium-doped bismuth ferrite nanoparticles," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, pp. 611–618, 2014.
- [40] N. Rungjaroentawon, S. Onsuratoom, and S. Chavadej, "Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxide photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 15, pp. 11061–11071, 2012.
- [41] A. C. Lucioni and J. V. Baudrit, "Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 13, no. 2, pp. 60–68, 2012.
- [42] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, and G. R. Patzke, "An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 375, no. 1, pp. 140–148, 2010.
- [43] D. E. Vertebrados, "Universidad autónoma de nuevo león," 2011.
- [44] M. a. Behnajady, N. Modirshahla, S. B. Tabrizi, and S. Molanee, "Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 1, pp. 381–386, 2008.
- [45] S. Kumar Yadav and P. Jeevanandam, "Thermal decomposition approach for the synthesis of CdS-TiO_2 nanocomposites and their catalytic activity

towards degradation of rhodamine B and reduction of Cr(VI),” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2160–2179, 2015.

- [46] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, and Z. Wang, “Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1477–1486, 2009.
- [47] Z. He, S. Yang, Y. Ju, and C. Sun, “Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: Mechanism implication,” *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 2, pp. 268–272, 2009.
- [48] a. Martínez-de la Cruz and U. M. G. Pérez, “Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 2, pp. 135–141, 2010.
- [49] T. Watanabe, T. Takirawa, and K. Honda, “Photocatalysis through Excitation of Adsorbates . 1 . Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS,” *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 19, pp. 1845–1851, 1977.
- [50] C. Raymond, “Química.” .
- [51] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2001.
- [52] A. Electrochemistry, *Second Edition Analytical*, vol. 3. 2000.
- [53] R. Van De Krol and M. Grätzel, *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*. 2012.

RESUMEN AUTOBIBLIOGRÁFICO

Ma. Del Rocio Hernandez Romero

Candidato para el Grado de

Maestra en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: SINTESIS DE BaBiO_3 Y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ PARA SU EVALUACIÓN EN PROCESOS

FOTOINDUCIDOS EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B Y CONVERSION DEL AGUA

Campo de Estudio: Ingeniería Ambiental.

Biografía:

Nacida en la ciudad de Tlaxcala, Tlaxcala el 18 de marzo de 1982, hija de Petra Romero Mendieta y Guadalupe Hernandez Flores.

Datos:

Email: rociohdz.rom@gmail.com

Cel. 8181693130

Educación:

-Agosto 2008-Septiembre 2012: Ingeniería química, Universidad Politécnica de Tlaxcala.

Grado obtenido: Ingeniero Químico

Experiencia Profesional:

- Julio-2009- Diciembre 2009:

Estancia profesional: Analista en el área de fisicoquímico en el laboratorio de Comisión Nacional del Agua

Jefe directo: Química Eva Rodríguez Rodríguez

- Noviembre-2012-Junio 2013:

Asistente de investigación: Centro de Laboratorios Especializados, Laboratorio de Síntesis orgánica, FCQ-UANL

Jefe directo: Dr. Eugenio Hernández Fernández

Artículos publicados:

- **Practical and efficient synthesis of chiral 2,4-disubstituted oxazolines from β -phosphonoamides**, Francisco G. Avalos-Alanis, Eugenio Hernandez-Fernandez, Rocio Hernandez-Romero, Susana Lopez-Cortina, Mario Ordonez, Oscar Garcia-Barradas, Selene Lagunas-Rivera, Tetrahedron: Asymmetry 25 (2014) 156–162

Presentaciones en congresos nacionales:

- **Desarrollo de BaBiO_3 y $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ para la evaluación de sus propiedades fotocatalíticas en degradación de rhB en solución acusa.** Ma. Del Rocio Hernández-Romero, Leticia M. Torres-Martínez, Daniel Sánchez-Martínez, I Congreso de investigadoras del SNI, Noviembre del 2014, Presentación: Poster.
- **Development of advanced materials for its application in photocatalysis.** Ma. Del Rocio Hernández-Romero, Leticia M. Torres-Martínez, Daniel Sánchez-Martínez, *5th Internacional Workshop for R&D Clustering Among Mexico and Korea in Ecomaterials processing*, Junio 2014, Presentacion: Poster.